FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

A. KURTENACKER

128. BAND

ERSTES HEFT

MIT 24 ABBILDUNGEN IM TEXT

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
SPRINGER-VERLAG · BERLIN UND HEIDELBERG
1947

Z.anal. Chem.

Preis RM 6.60

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“
erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zwanglos in einzeln berechneten Heften, die zu Bänden von etwa 30–40 Bogen vereinigt werden. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.
Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, meist in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.
Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von RM 32.– je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1¼ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.
Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 25 Sonderabdrucke. Weitere Exemplare können z. Z. auch gegen Berechnung nicht geliefert werden.
Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München, Trogerstraße 56
Fernsprecher 4 05 99

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 24 40
Berlin-Charlottenburg, Jebensstraße 1
Fernsprecher 32 20 70

Band 128 — Heft 1

Inhaltsverzeichnis

Seite

Originalabhandlungen.

Köhn, Wilhelm, Neue colorimetrische Kaliumbestimmung mit Dipikrylamin. (Dreibergen, 7. 11. 1901) 1

Goehring, Margot, Ein Verfahren zur Bestimmung von Sulfoxylat, Bisulfit, Thiosulfat und von Polythionat nebeneinander. (Allenstein, 10. 6. 1914) 6

Wulff, Peter †, Chlorbestimmung in Brom durch Gefrierpunktsermittlung 10

Lapp, Hans und **Hermann Reimers,** Über die Chlorbestimmung im Brom. Mit 5 Textabbildungen. (Hamburg, 15. 11. 1910; East London S.A.U., 5. 7. 1901) 12

Krause, Hugo, Neues Verfahren zur titrimetrischen Bestimmung des Mangan II- und des Cadmium-Ions. (Frankfurt/M., 18. 12. 1879) 18

Halfter, Georg, Über eine Methode zur Bestimmung von asymmetrischen Trinitroverbindungen im Rohtritol und gereinigtem Tritol auf colorimetrischem Wege. (Gleiwitz, 15. 7. 1914) 23

Henkel, Herbert, Beitrag zur Bestimmung oxydischer Einschlüsse im Stahl. (Westhofen/Ruhr, 4. 2. 1912) 26

Spálenka, M., Polarographische Kupfer-, Zink- und Manganbestimmung in Aluminium- und Zinklegierungen. Mit 4 Textabbildungen 42

Skalos, Georg, Hochempfindliche Versuchsanordnung zur Beobachtung qualitativer Reaktionen. Mit 4 Textabbildungen 51

Lodi, Mario, Eine spektrophotometrische Methode zur Analyse von Vitamin B_1 mit p-Acetyl-phenyldiazoniumchlorid in pharmazeutischen Präparaten. Mit 2 Textabbildungen 55

Stahl, Woldemar und **Martin Straumanis,** Bemerkungen zu den Reaktionen mit Quecksilberrhodanid-Ion. Mit 5 Textabbildungen. (Riga, 29. 4. 1892; Krettingen, 23. 11. 1898) 60

Irimescu, Ion und **Eugenia Chirnoagă,** Mikrobestimmung des Schwefels im organischen Molekül nach dem Hydrierungs-Verfahren. I. Mitteilung. Mit 2 Textabbildungen 71

Fortsetzung III. Umschlagseite

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

A. KURTENACKER

128. BAND

MIT 106 ABBILDUNGEN IM TEXT

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1948

Die Zeitschrift für Analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird.
Printed in Germany.

US-W-1093. – 1650 Exemplare. –
Druck: C. H. Beck'sche Buchdruckerei, Nördlingen.

Inhalt des 128. Bandes.

Originalabhandlungen.

Seite

Bencze, B., Die photometrische Bestimmung des Eisens mit o-Phenanthrolin (mit 6 Textabbildungen.) 179

Böttger, W., Beiträge zu gravimetrischen und elektroanalytischen Bestimmungen (Nachlese.) 421

Brintzinger, H. und **R. Titzmann,** Quantitative spektralanalytische Bestimmung von Wolfram in Schlacken 486

Cădariu, J., Über die Einführung der Calciumcarbonat-Aufschlußmethode in die analytische Chemie 270

Costeanu, N. D., Beiträge zum Nachweis und zur Bestimmung von Eisen . . 264

Van Dervoort, Grace, Beatrice Sertl Fletcher, Mary Hertzog Perry und **Katherine Brooks Arsem,** Die Darstellung von o-Nitrososalicylsäure und ihre Verwendung zur Bestimmung des Nickels (mit 1 Textabbildung) 517

Diemair, W. und **L. Hüter,** Ergänzende analytische Bewertung von Backpulvern (mit 2 Textabbildungen) 560

Diemair, W. und **H. Neu,** Zur Kenntnis der Adsorption von Aminosäuren (mit 13 Textabbildungen) 566

Erdmann, H. und **F. Seelich,** Colorimetrische Peroxydbestimmung in Fetten und Ölen (mit 2 Textabbildungen) 303

Fischer, W. und **H. Keim,** Untersuchungen zur analytischen Bestimmung von Germaniumspuren 443

Remigius Fresenius 70 Jahre 361

Fresenius, R., 100 Jahre Chemisches Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden (1848–1948) 363

Geilmann, W. und **H. Bode,** Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums. 16. Mitteilung. Zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Rheniummengen 489

Geilmann, W. und **H. Bode,** Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums. 17. Mitteilung. Die Abtrennung und Bestimmung kleiner Rheniummengen in technischen Produkten 495

Goehring, Margot, Ein Verfahren zur Bestimmung von Sulfoxylat, Bisulfit, Thiosulfat und von Polythionat nebeneinander 6

Goubeau, J. und **E. Köhler,** Raman-spektralanalytische Untersuchung einiger aromatischer Verbindungen 522

Halfter, G., Über eine Methode zur Bestimmung von asymmetrischen Trinitroverbindungen im Rohtritol und gereinigten Tritol auf colorimetrischem Wege 23

Halfter, G., Vorläufige Mitteilung über eine colorimetrische Bestimmung von o-, m- und p-Nitrotoluol mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure . . . 140

Halfter, G., Über Methoden zur titrimetrischen Bestimmung von Kieselsäure 266

Henkel, H., Beitrag zur Bestimmung oxydischer Einschlüsse im Stahl . . . 26

Hertelendi, L., Über die Verluste, die bei der Auflösung von Metallen und Legierungen entstehen (mit 1 Textabbildung) 115

Hertelendi, L., Die Vorbereitung von Metall- und Legierungsmustern zur Analyse: Homogenisierung durch Zusammenschmelzen 129

Hertelendi, L. und **J. Jovanovich,** Bleibestimmung durch Umwandlung des elektrolytisch abgeschiedenen $PbIV$-oxyds mittels Erhitzens zu $PbII$-oxyd 151

Holder, G., Bestimmung von Phosphorsäure neben Vanadinsäure mit Magnesiamischung 231

Irimescu, I. und **Eugenia Chirnoagă,** Mikrobestimmung des Schwefels im organischen Molekül nach dem Hydrierungs-Verfahren. I. Mitteilung (mit 2 Textabbildungen) 71

Seite

Irimescu, I. und **B. Popescu,** Über eine vereinfachte Mikromethode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen (mit 3 Textabbildungen) 185

Jander, G., Christa Gensch und **H. Hecht,** Konduktometrische Bestimmung des Ammoniaks und der Phosphorsäure in Ammoniumsalzen (mit 5 Textabbildungen) 468

Jantsch, G., A. Hummer-Kroupa und **I. Gansinger,** Über die Bestimmung von kleinsten Zinnmengen (mit 1 Textabbildung) 451

Keschan, A., Die Abscheidung der Phosphorsäure als Wismuthphosphat in der quantitativen Analyse II 215

Klement, R., Schnelle und einfache Bestimmung kleiner Mengen Calcium . . 431

Klement, R. und **R. Dmytruk,** Abtrennung der Phosphorsäure mittels Harzaustauschern (Wofatit) II. Quantitative Abtrennung von Natrium . . . 106

Klement, R. und **R. Dmytruk,** Notiz über die Abtrennung von Oxalsäure und Weinsäure mittels Harzaustauschern (Wofatit) 109

Köhn, W., Neue colorimetrische Kaliumbestimmung mit Dipikrylamin . . 1

Könen, H., Über die Bestimmung des Phenolgehaltes im Flußwasser 127

Kofler, Adelheid, Schmelzkurven mit Inflexionspunkten und Mischungslücken der flüssigen Phasen in organischen Zweistoffsystemen (mit 6 Textabbildungen) 543

Kofler, L., Zur Vereinfachung der thermischen Analyse organischer Substanzen (mit 4 Textabbildungen) 533

Kolarow, N., Über die Reduktion von Bariumsulfat zu Bariumsulfid bei den Veraschungsbedingungen des Filters 221

Krause, H., Neues Verfahren zur titrimetrischen Bestimmung des Mangan (II)- und des Cadmium-Ions 18

Krause, H., Maßanalytische Bestimmung einer Reihe von Metall-Ionen durch Phosphattitration 99

Krause, H., Bestimmung und Phosphattitration des Kobalt(II)-Ions durch Überführung in Ammoniumkobalt(II)-phosphat 241

Lang, R., Nachweis von seleniger neben telluriger Säure mittels ZinnII-chlorids 164

Lang, R., Neuer katalytischer Nachweis von Molybdän 165

Lang, R., Wirkung einiger Red.-Ox.-Systeme auf Kakothelin und Methylenblau 167

Lang, R., Rutheniumsalz als Katalysator bei der manganometrischen Bestimmung von telluriger Säure 484

Lapp, H. und **H. Reimers,** Über die Chlorbestimmung im Brom (mit 5 Textabbildungen) 12

Lapp, H. und **H. Reimers,** Bestimmung von Methylalkohol neben Äthylalkohol (mit 1 Textabbildung) 290

Lennartz, H.-J., Zur chromatographischen Adsorptionsanalyse von isomorphen Substanzgemischen 271

Lennartz, H.-J., Zur Bestimmung der Adsorptionsmittelreihe bei der chromatographischen Adsorptionsanalyse (mit 2 Textabbildungen) 275

Lobunetz, N., Über die Verwendung von flüssigen Amalgamen zur Untersuchung organischer Verbindungen. 1. Quantitative Bestimmung aromatischer Nitroverbindungen 279

Lodi, M., Eine spektrophotometrische Methode zur Analyse von Vitamin B_1 mit p-Acetyl-phenyldiazoniumchlorid in pharmazeutischen Präparaten (mit 2 Textabbildungen) 55

Mahr, C. und **K. Krauß,** Eine neue Sulfat-Bestimmungsmethode 477

Mika, J., Über die Anwendung der photometrischen Indikation in der Maßanalyse 159

Murgulescu, I. G. und **F. Dobrescu,** Die quantitative Fällung von Blei als basisches Bleisalicylat 203

Murgulescu, I. G. und **E. Latiu,** Die konduktometrische Bestimmung der freien Säure im Aluminiumsulfat (mit 2 Textabbildungen) 142

Murgulescu, I. G. und **E. Latiu,** Refraktometrische Methoden für die Analyse von Lösungen (mit 1 Textabbildung) 193

Seite

Pfundt, O. und **G. Jander,** Eine verbesserte Apparatur für die visuelle Konduktometrie. Die konduktometrische Titration von Hexametaphosphaten nach K. F. Jahr und von Alkaloiden und Berylliumsalzen nach K. E. Stumpf (mit 3 Textabbildungen) 373

Riehm, H., Bestimmung von Natrium, Kalium und Calcium im Flammenphotometer nach Riehm-Lange (mit 3 Textabbildungen) 249

Rienäcker, G. und **G. Knauel,** Die maßanalytische Bestimmung des Thalliums mit Bromat in Gegenwart von Eisen und die potentiometrische Mikrotitration in der Toxikologie (mit 2 Textabbildungen) 459

Ripan, Raluca und **E. Popper,** Analytische Untersuchungen über das Thallium I-Ion. V. Mitteilung. Potentiometrische Bestimmung von Thallium I-Ion als Thallium-Calciumeisencyanid 239

Scharrer, K., Beiträge zur Ermittlung kleinster Mengen von Bor und Kupfer 435

Schleicher, A., Über Arbeit und Leistung elektroanalytischer Methoden (mit 5 Textabbildungen) 381

Schöberl, A., Die konduktometrische Titration als Hilfsmittel zur raschen Bestimmung von Schwefel in organischen und anorganischen Verbindungen 210

Schulek, E. und **Z. Somogyi,** Konstitution und Indikatoreigenschaften einiger Azofarbstoffe (mit 7 Textabbildungen) 398

Skalos, G., Hochempfindliche Versuchsanordnung zur Beobachtung qualitativer Reaktionen (mit 4 Textabbildungen) 51

Soos, Ilona, Beiträge zur Gasanalyse. VII. Über die Bestimmung von wenig Äthylen in Gasmischungen (mit 1 Textabbildung) 110

Spacu, G. und **P. Spacu,** Potentiometrische Titrationen mit Kaliumjodat. II. Mitteilung. Die potentiometrische Bestimmung des Thoriums 226

Spacu, G. und **P. Spacu,** Potentiometrische Titrationen mit Kaliumjodat. III. Mitteilung. Die potentiometrische Bestimmung des Lanthans . . . 229

Spacu, G. und **P. Spacu,** Potentiometrische Titrationen mit Kaliumjodat. VII. Mitteilung. Die potentiometrische Bestimmung der l-Ascorbinsäure (Vitamin C) 233

Spálenka, M., Polarographische Kupfer-, Zink- und Manganbestimmung in Aluminium- und Zinklegierungen (mit 4 Textabbildungen) 42

Stahl, W. und **M. Straumanis,** Bemerkungen zu den Reaktionen mit Quecksilberrhodanid-Ion (mit 5 Textabbildungen) 60

Strohecker, R. und **E. Sierp,** Über die Flüchtigkeit von Metallen im Wasserdampfstrom (mit 2 Textabbildungen) 392

Suomalainen, H. und **Evi Arhimo,** Die oxydative Bromierung bei der Bestimmung der Äpfelsäure und der Asparaginsäure 206

Suomalainen, H. und **Evi Arhimo,** Ein Beitrag zur Bestimmung der niederen Fettsäuren nach der Halbdestillationsmethode (mit 1 Textabbildung) . 299

Wiechert, K. und **Marie-Luise Burandt,** Die Bestimmung des Fluors 508

Wulff, P. †, Chlorbestimmung in Brom durch Gefrierpunktsermittlung . . . 10

Wurzschmitt, B., Sulfitometrische Bestimmung von Doppelbindungen . . . 549

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

K. Fresenius. A. Kurtenacker.

Seite

Literatur. (A. Lottermoser. J. D'Ans und Ellen Lax. A. Schleicher. G. Limmer und G. Scheibe. G. Scheibe. A. Schöntag und W. Wasmer. J. Lindner. H. Nüssel. K. Lohmann und A. Kossel. F. W. Netter. H. Engel, W. Schuppe. Erich Müller) 80

Rationelle Wortabkürzungen in der analytischen Chemie (P. Wulff). . . . 82

Filtration (A. Ph. Weber. Schott u. Gen. F. Sartorius) [mit 2 Textabbildungen] 84

Zentrifugenvorrichtung für die Mikrogravimetrie (A. Langer) 85

Amperometrische Titrationen (I. M. Kolthoff und Yu-Djai Pan, E. Salomon. J. Heyrovsky. H. A. Laitinen und I. M. Kolthoff. I. M. Kolthoff und J. J. Lingane. I. M. Kolthoff und W. E. Harris. I. M. Kolthoff und A. Langer. I. M. Kolthoff und D. R. May. H. A. Laitinen, W. P. Jennings und T. D. Parks) [mit 3 Textabbildungen] . . 313

Salze schwacher Säuren (S. R. Palit) 320

Ein genaues Halbmikroverfahren der Gasanalyse (L. K. Nash) [mit 1 Textabbildung] 321

Regenerierung des Silberreduktors (E. H. Huffmann) 323

Druckregulatoren, Manostaten (W. J. Runckel und D. M. Oldroyd. H. B. Donahoe. R. R. Russell und C. A. van der Werf. J. J. Spadaro, H. L. E. Vix und E. A. Gastrock. R. Gilmont) [mit 3 Textabbildungen] 323

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

Edith Kroupa. A. Kurtenacker.

Literatur. (R. Fresenius und G. Jander. H. Schilling†. H. Spandau. O. Tomiček. J. van Calker. G. Jantsch. F. Weibke†. H. Hecht. H. Funk. E. Pohland und Margarete Lehl-Thalinger) 86

Mikro-Krystallisationsreaktionen für freies und gebundenes Wismut und Antimon (G. Denigès) 88

Beryllium (R. E. Stevens und M. K. Carron. G. W. Sears und H. Gung. G. H. Osborn und W. Stross. E. B. Sandell. G. Venturello. E. D. Palmes und W. C. Alford. M. H. Fletcher. Ch. E. White und M. S. Sheftel) 326

Aluminium (A. A. Smales. V. A. Stenger. W. R. Kramer und A. W. Beshgetoor. F. F. Pollak und E. F. Pellows. J. P. Mehlig und C. J. Dernbach. C. H. R. Gentry und L. G. Sherrington. M. G. Raeder und B. Lyshoel. P. Rocquet. W. C. de Moraes Bastos. W. Mannchen. L. Y. Polyak. I. V. Tananajew und M. I. Levina. L. J. Snyder. M. N. Hale. C. H. Wood. O. Werner. C. H. Craft und G. R. Makepeace. J. A. Scherrer und W. D. Mogermann. N. Strafford und P. F. Wyatt. F. W. Haywood, F. Harrison und A. M. R. Wood. Ch. E. White und C. S. Lowe. A. Weissler und Ch. E. White) 330

Seite

Mangan (J. J. Lingane und K. Karplus. J. I. Watters und I. M. Kolthoff. E. S. Tomula und V. Aho) 337

Analysenmethoden für Manganbronze (H. Ravner. E. K. Babson und W. W. Johnson. S. N. Schkotowa) 341

Kobalt (J. Lamure. N. Léontovich und I. Bénard. R. Ahrens. N. D. Ivanova und S. I. Malov. A. J. Hall und R. S. Young. V. M. Zwenigorodskaja. B. Mader. E. Stengel. H. M. Putsché und W. F. Malooly. R. S. Young und A. J. Hall. N. Foglino und S. Bertoldi. N. S. Bayliss und R. W. Pickering. H. S. van Klooster. H. Willard und S. Kaufmann. E. B. Kidson, H. O. Askew und J. K. Dixon. D. P. Maljuga. F. W. Haywood und A. A. R. Wood. R. S. Young, E. T. Pinkney und R. Dick. Sare und Elvelyim. Marston und Dewey. H. Cox. R. J. de Gray und E. P. Rittershausen. G. Bogatzki. E. P. Rittershausen und R. J. de Gray. C. E. Cardini, W. Jung und M. Fuksman. Dietrich. W. W. Clarke. V. North und R. C. Wells. B. S. Evans. B. S. Evans und D. G. Higgs. W. R. Schoeller. K. A. Nenadkevich und V. S. Saltykova. H. Kirtchik. A. K. Sharova, G. I. Chufarov und M. S. Shnee) 342

Nickel (J. T. Minster. E. Block, G. Gad und B. Krüger. W. D. Bogatski, L. Ja. Dsjubanna und R. Kossaja. R. I. Agladze und N. T. Hofman. A. K. Babko und M. V. Korotun. M. I. Levina und I. V. Tananaev. W. M. Murray und S. E. Ashley. P. Wulff und A. Lundberg. G. Maassen. E. J. Vaughan. B. Jones. G. V. L. N. Murty und N. B. Sen. W. B. Sobers. G. R. Makepeace und C. H. Craft. H. L. Mauzy und H. Yellin. C. G. Hummon. R. I. Mays. A. M. Dymov und O. A. Volodina. F. Sinigaglia. D. F. Phillips und L. L. Edwards. J. H. High. H. Seaman. G. Haim und B. Tarrant. R. Juza und R. Langheim. E. B. Sandell und Perlich. A. J. Hall und R. S. Young, O. R. Alexander, E. M. Godar und N. J. Linde. R. S. Young, E. H. Strickland und A. Leibowitz. D. G. Foulke. E. Passamaneck. J. Kinnunen 352

Schnellanalyse von Nickelbronze (W. T. Elwell und J. McPheat) 360

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

Elisabeth Egenolf. A. Kurtenacker.

Literatur. (G.-M. Schwab. R. Criegee. H. Schmid. G. Hesse. K. Ziegler. A. Rieche. G. Triem. W. Theilacker. J. W. Breitenbach und E. Baroni. A. Schöberl. A. Pongratz. R. Criegee. O. Neunhoeffer. E. B. Maxted. H. A. Weidlich. R. Seka. M. Ulmann. F. Klages. F. Adickes und H. L. du Mont. F. Adickes. H. Hopff. K. Hasse. F. Baroni. W. Krabbe. M. Bögemann. J. Lindner. H. G. Hummel. W. Langenbeck) 90

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Mikrotechnik der organischen quantitativen Analyse (D. G. Foulke und F. Schneider) 91

Die photocolorimetrische Bestimmung von Furfurol (R. A. Stillings und B. L. Browning) 91

Bestimmung von Hydroxylgruppen mit Grignard-Reagens (W. Fuchs, N. H. Ishler und A. G. Sandhoff) 92

Methode zur Bestimmung der Alkali-Labilität von Stärkeprodukten (Th. J. Schoch und C. C. Jensen) 92

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. Dehio. A. Kurtenacker.

Seite

Literatur. (A. Beythien) 92

Bestimmung des Alkoholgehaltes von Tomatenkonserven (E. I. Hubermann) 93

Bestimmung der verflüssigenden Wirkung von Malz (I. Teplitzki und L. Wodjagina) 93

Bestimmung des Betains in Brennereischlempe (V. Vilikovsky und M. Kostohryz) 93

Hefeuntersuchung (K. E. Jensen) 93

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

L. Hänel. A. Kurtenacker.

Literatur. (W. R. Aehnelt. Fr. Bošnjaković. Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie) 94

Kresol. Vergleich der Analysenmethoden für Handelskresole (Sansin) . . . 95

Edelsteine, Perlen. Luminescenzuntersuchungen an natürlichen Edelsteinen und ihren Imitationen (M. Déribéré) 95

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

Elisabeth Egenolf. A. Kurtenacker.

Literatur. (W. Poethke) 96

Untersuchung pharmazeutischer Präparate (H. Panzer. N. B. Melkumjanz. T. Gurewitsch. L. Korosstyschewskaja) 97

Neue colorimetrische Kaliumbestimmung mit Dipikrylamin.

Von

Dipl.-Ing. W. Köhn, Wintershall A.-G., Kassel.

[Eingegangen am 24. Februar 1944.]

Vor einigen Jahren habe ich an anderer Stelle[1] eine Methode zur Kaliumbestimmung veröffentlicht. Da diese Methode sich in unseren Laboratorien bei jahrelanger Anwendung bewährt hat, können zu dem bisher Veröffentlichten in dieser abschließenden Abhandlung auch einige bisher noch nicht veröffentlichte Erfahrungen und Erkenntnisse mitgeteilt werden.

Das Dipikrylamin (Hexanitrodiphenylamin) ist als Fällungsreagens für Kalium bekannt[2]. Es ist für die gewichtsanalytische Bestimmung des Kaliums von A. Winkel und H. Maas[3] empfohlen worden. Da das Kaliumsalz mit steigender Temperatur löslicher wird, muß das Auswaschen des Niederschlages mit Wasser von 0^0 erfolgen. Es liegt nun nahe, das genannte Reagens, das als Alkali- oder Magnesiumsalz eine tiefrote Lösung gibt, zur colorimetrischen Bestimmung zu verwenden. Ein solches Verfahren haben Winkel und Maas[3] für Fälle beschrieben, bei denen es auf große Genauigkeit nicht ankommt. Sie schlagen vor, den erhaltenen Niederschlag in Aceton zu lösen und die Lösung colorimetrisch auszuwerten.

Neu an der von mir ausgearbeiteten Methode ist, daß nicht der Niederschlag zur colorimetrischen Messung herangezogen wird, der bei der immerhin auch noch bei 0^0 nicht zu vernachlässigenden Löslichkeit des Kaliumsalzes schwer ohne empirisch ermittelte Korrektur zu erfassen ist, sondern daß die nach der Fällung verbleibende Lösung in ihrer Farbintensität gemessen wird. Es fällt also hier die Notwendigkeit des Auswaschens eines gegen Wasser nicht indifferenten Niederschlages fort, außerdem wird an Zeit gespart.

Natürlich wird auch hier ein, wenn auch geringer Teil, des Kaliumsalzes gelöst bleiben. Da aber bei gleicher Temperatur die gelöste Menge immer dieselbe ist, läßt sich durch Vergleich mit Lösungen bekannten Kaliumgehaltes der unbekannte Gehalt der zu untersuchenden genau ermitteln. Es handelt sich also um eine reine Vergleichsmethode. Die Lösung des Mg-Salzes, die zur Fällung benutzt wird, folgt bei Änderung der Konzentration genau dem Gesetz von Lambert-Beer, d. h. der logarithmische Wert der

[1] Kali **35**, 108 (1941); **36**, 65 (1942).

[2] Poluektoff, N. S.: Vgl. diese Ztschrft. **102**, 282 (1935).

[3] Vgl. diese Ztschrft. **109**, 274 (1937).

Extinktion stellt in allen Fällen eine Gerade dar. Wird nun der Bereich, innerhalb dessen die Messung geschieht, eng genug gewählt, z. B. zwischen zwei Vergleichslösungen mit 36 bzw. 40% K_2O im Salz, so ist auch die mit den numerischen Werten der Extinktion sich ergebende Kurve zwischen diesen beiden Gehalten praktisch eine Gerade, so daß man den unbekannten Gehalt an Kalium linear ablesen kann.

Soviel über die bisherigen Mitteilungen.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Weiterbildung dieses Verfahrens. Es handelt sich besonders um Änderungen bei der Einwaage und bei der Dosierung sowie um Vereinfachung bei der Herstellung der Farbstofflösungen. Außerdem werden erstmalig Angaben über die Analysendauer im Serienbetrieb gemacht. Um aber einen Gesamtüberblick über das Verfahren geben zu können, sind auch da, wo es angebracht scheint, in den früheren Veröffentlichungen bereits gegebene Anweisungen und Erkenntnisse mit aufgeführt.

Die zu untersuchende Probe wird also eng zwischen zwei Proben bekannten Gehaltes „eingegabelt". Diese Art der Ausführung hat sich in der Colorimetrie als die zuverlässigste erwiesen. Die Fällung der Vergleichslösung und der zu untersuchenden Lösung hat bei genau der gleichen Temperatur zu erfolgen wegen der Zunahme der Löslichkeit des Kaliumsalzes mit steigender Temperatur. Hat man Serien von Analysen zu machen, so wird man zweckmäßigerweise die notwendigen zwei Vergleichslösungen aus derselben Vorratslösung an Reagens öfter wieder mit fällen, damit man die Gewißheit hat, unter gleichen Temperaturbedingungen gearbeitet zu haben. Es wurde festgestellt, daß eine Abweichung der Temperatur der zu untersuchenden Probe um $+1^0$ beim Fällen gegenüber der Vergleichslösung einen Unterschied von —0,4% abs., d. h. —0,15% K_2O bei Düngesalz mit 40% K_2O bewirken kann.

Auch muß die Temperatur beim Colorimetrieren selbst immer die gleiche sein, da mit einer Temperaturerhöhung eine geringe Farbvertiefung verbunden ist, die, wenn sie nur bei der zu untersuchenden Probe eintritt, einen Mindergehalt vortäuscht. Ein größerer Vorrat an destilliertem Wasser, mit dem nach der Fällung alle Farblösungen verdünnt werden, gibt die Möglichkeit, gleiche Temperaturen einzuhalten.

Wesentlich für eine einwandfreie Analyse ist die Wahl des Farbstoffüberschusses. Fällt man etwa die Hälfte des Reagenses aus, so wie bisher vorgeschlagen wurde, so bekommt man Lösungen zum Colorimetrieren, welche in ihrer Transparenz mit denen zu vergleichen sind, die man durch Auflösen des Niederschlages erhalten würde. Natürlich wird hier die Farbstofflösung um so lichter, je mehr Kalium gefällt wurde. Wenn bei zwei Vergleichslösungen in der einen $\frac{1}{3}$ des Reagenses und in der anderen $\frac{2}{3}$ ausgefällt würden, so würde sich die Konzentration des Farbstoffrestes verhalten wie 2 : 1. Nimmt man von vornherein aber weniger Farbstoff zur Fäl-

lung, etwa nur 75%, so verhält sich die Konzentration des Farbstoffrestes wie 5 : 1. Es reizt also zunächst, auf ein Minimum an Reagensüberschuß zu gehen, um den Unterschied der Transparenzen weitgehend zu erhöhen zugunsten einer sicheren Spiegelgalvanometer-Ablesung. Es hat sich aber gezeigt, daß man am besten fährt, wenn der Überschuß 20% beträgt. Es besteht nämlich die Gefahr, daß man bei allzu großer Nuancierung beider Vergleichslösungen in den hier gewählten Bereichen nicht mehr linear ablesen kann. Der Vorteil aber, den das Heruntergehen auf etwa 20% Überschuß mit sich bringt, ist folgender:

Bei größerem Überschuß, also bei geringen Transparenzunterschieden, muß man das Galvanometer auf höchste Empfindlichkeit einstellen, um einen genügenden Zeigerausschlag zu erhalten. Fehler in der Glasoberfläche der Küvette, Lichtzerstreuung in der Flüssigkeit durch kleinste Partikelchen, Abweichungen bei Temperaturunterschieden und anderes machen sich stark bemerkbar. Der Ausschlag, der durch diese störenden Umstände hervorgerufen wird, bleibt nicht derselbe, wenn es gelingt, denselben Galvanometerausschlag zu erhalten bei geringerer Empfindlichkeit des Galvanometers. Abweichungen durch 1° Temperaturdifferenz beim Colorimetrieren, die bei einem Farbstoffüberschuß von etwa 50% in der Größenordnung von etwa 0,5% abs., d. h. 0,2% bei 40er Düngesalz, lagen, sind auf rund 0,04% K_2O bei Düngesalz mit 40% K_2O, d. h. auf 0,1% abs. dadurch gesunken, daß ein Überschuß von nur etwa 20% gewählt wurde.

Ein besonderes Augenmerk hat man auf eine einwandfreie Beschaffenheit des destillierten Wassers zu richten. Vorhandenes Kohlendioxyd stört insofern, als es bei Zimmertemperatur das gelbe Dipikrylamin in Freiheit setzt. Man läßt also auch die Küvette mit Inhalt nicht lange an der Luft stehen, sondern deckt sie zu. In der Hitze treibt das Dipikrylamin als nunmehr stärkere Säure das Kohlendioxyd wieder aus. Auf diesem Umstand beruht die Aufarbeitung der Rückstände, die so vorgenommen wird, daß man Lösungen und Niederschlag sammelt, mit Salpetersäure ansäuert, filtriert, den Niederschlag mit Wasser auswäscht und mit einer etwas mehr als äquivalenten Menge Magnesiumcarbonat kocht. Es entsteht sofort die tiefrote Lösung des Magnesiumsalzes.

Beispiel eines Analysenganges.

Die Vorratslösung an Mg-Dipikrylaminat wird auf 12 g/l gehalten. Der Gehalt wird durch Eindampfen von 50 ml Lösung auf dem Wasserbad und Wägen des Eindampfrückstandes festgestellt. Untersucht werden soll ein Salz mit beispielsweise 63% KCl = annähernd 40% K_2O. Man hat Lösungen bekannten K_2O-Gehaltes (KCl oder K_2SO_4) vorrätig, und zwar mit 2,25 und 2,5 g/l K_2O. Diese Lösungen entsprechen einem Gehalt von 36 bzw. 40% K_2O im Salz. Die Einwaage des zu untersuchenden Salzes wird auf 6,25 g bemessen, d. h. in diesem Falle annähernd 2,5 g/l K_2O, wenn das Salz

auf 1 l gelöst wird. Von dieser Lösung werden ebenso wie von den beiden Vergleichslösungen je 20 ml mit 50 ml Farbstofflösung versetzt. Diese Menge würde an sich zur Fällung von 0,06 g K_2O ausreichen, während 20 ml einer Lösung, die 2,5 g/l enthält, 0,05 g K_2O entsprechen. Im äußersten Falle bleiben also 17% Farbstoffüberschuß.

Die Trennung des Niederschlages von der Lösung geschieht durch Zentrifugieren oder, was bei der Serienanfertigung von Analysen von besonderem Wert ist, durch Druckfiltration mit Glasfrittenfiltern mit etwa 200 ml Inhalt. Bewährt hat sich die Filtermasse G 4 von Schott. Papierfilter absorbieren den Farbstoff, sie scheiden also als Hilfsmittel von vornherein aus. Für den nötigen Druck sorgen Laboratoriumspumpen oder Luftbomben mit Reduzierventil, so daß bei 0,5 atü filtriert werden kann.

Das erhaltene Filtrat wird auf das Fünffache verdünnt und anschließend in Küvetten gefüllt. Nachdem man mit den zwei Vergleichslösungen die Empfindlichkeit des Galvanometers so eingestellt hat, daß die Lichtmarke auf den vorher festgelegten Punkten der Skala für 36 bzw. 40% K_2O liegt, wird die Küvette mit der zu untersuchenden Lösung eingeschoben und der Gehalt direkt abgelesen. Die Möglichkeit, den Kaliumgehalt auf einer dafür hergestellten Skala unter Umgehung einer Tabellenablesung zu ermitteln, ist als ein besonderer Vorzug der Methode zu werten.

Hier mag erwähnt werden, daß die Benutzung von grünen, aber nicht monochromatischen Farbfiltern zwischen Lichtquelle und Photoelement, wenn auch nicht unbedingt erforderlich, so doch durchaus empfehlenswert ist. Das Colorimetrieren wird in unseren Laboratorien mit bestem Erfolg mit dem Colorimeter-Universalmodell III nach Dr. Lange, Berlin, ausgeführt, welches mit einem Multiflex-Spiegelgalvanometer verbunden ist. Die Glühbirne wird von einem Akkumulator gespeist oder aus dem Lichtnetz, wobei aber ein Spannungsgleichhalter erforderlich ist. Wie sich aus dem bisher Gesagten schon ergeben hat, wird nach der Ausschlagmethode gearbeitet. Einige Schwierigkeiten machte zunächst die Tatsache, daß die Photozellen nach Vollverdunklung, die nach dem Auswechseln der Küvette vorgenommen wird, sich nur langsam wieder „erholen". Eine Abblendung mit roten Scheiben statt mit Verdunklungsklappe hat sich als sehr zweckmäßig erwiesen.

Die eine der beiden Vergleichslösungen, etwa die 2,5 g/l K_2O entsprechende, wird auf den Punkt der Skala gelegt, der sich bei Stromlosigkeit einstellt, wo also beide Photozellen (Differenzschaltung) mit gleicher Lichtmenge bestrahlt werden. Das Einstellen der Stromlosigkeit geschieht mit Hilfe einer Irisblende, mit der eine der beiden Photozellen abgedunkelt werden kann. An dieser Seite des Apparates wird keine Farblösung gemessen, es könnte also die dort sitzende Küvette mit Wasser gefüllt bleiben. Es hat sich aber aus Gründen der möglichen spektralen Verschiebung bei Schwankungen der Lichthelligkeit herausgestellt, daß es praktischer ist, diese Kü-

vette auch mit Farbstofflösung zu füllen, und zwar mit einer etwas helleren, als sie zum Messen sonst verwendet wird. Nunmehr braucht die Blende nur noch wenig betätigt zu werden, um Stromlosigkeit hervorzurufen. Die Konstanz des Nullpunktes ist dann nach einiger Einbrennzeit besser. Eine dauernde Kontrolle der Fixpunkte mit den beiden Vergleichslösungen wird aber dadurch nicht überflüssig gemacht.

Zum Colorimetrieren nehme man nur solche Küvetten, die in optischer Hinsicht und in der lichten Weite übereinstimmen. Man prüft zweckmäßig die vorhandenen Küvetten, indem man sie mit einer der Vergleichsfarblösungen füllt, den Apparat auf die erforderliche Empfindlichkeit bringt und mit der ersten zu untersuchenden Küvette auf Stromlosigkeit einstellt. Zeigen die anderen Küvetten eine Abweichung vom Nullpunkt, so läßt sich diese bei der Analyse sogleich in Prozenten angeben.

Bei ganz geringen Kaliumgehalten empfiehlt es sich nicht, zwischen so dicht nebeneinander liegenden Kaliumgehalten einzugabeln, wie bisher beschrieben. Es müßte beispielsweise, damit noch eine lineare Ablesung möglich ist, zwischen 3,6 und 4% K_2O entprechend 3 und 3,3% Kalium eingegabelt werden, ein Bereich, der in den wenigsten Fällen genügen wird. Hier ist die Aufstellung einer Kurve am Platze, die etwa zwischen den Gehalten 0 und 2,5 g/l K_2O mit etwa 5 Punkten ein für allemal erstellt wird. Man hat es in der Hand, welchem Kaliumgehalt in der Probe der äußere Punkt mit 2,5 g/l K_2O entsprechen soll. Die Einwaagen sind dementsprechend zu bemessen. Zu laufenden Untersuchungen benutzt man späterhin nur die Lösungen mit 0 und 2,5 g/l K_2O und liest den Gehalt an der Kurve ab. Hervorzuheben ist hier die Genauigkeit, mit der sich besonders kleine Kaliumgehalte bei viel Nebensalz, z. B. NaCl, bestimmen lassen. Hundertfacher NaCl-Überschuß und ein noch größerer NaCl-Gehalt stören nicht.

Bei Einhalten aller genannten Vorschriften läßt die erzielte Genauigkeit nichts zu wünschen übrig. Die Methode übertrifft in bezug auf Exaktheit die übliche Perchloratmethode und steht in dieser Hinsicht mit der von J. D'Ans[1] modifizierten Perchloratmethode auf gleicher Höhe, während sie, was Schnelligkeit der Einzelbestimmung angeht, beiden bei weitem überlegen ist.

Wird eine Serie von Analysen durchgeführt, so holt die Perchloratmethode, bezogen auf die Dauer der Einzelanalyse, innerhalb der Serie wieder etwas auf. Man benötigt für die colorimetrische Einzelanalyse innerhalb einer Serie etwa $^3/_4$ der Zeit, die für die Perchloratmethode gebraucht wird. Wenn bei letzterer aber beispielsweise zwei Analytiker beschäftigt sind, sind bei der Colorimetrie nur ein Analytiker und eine ungelernte Hilfskraft erforderlich. Die vorliegende colorimetrische Kaliumbestimmung ist bei sulfatischen Salzen erheblich schneller auszuführen, weil bei der Perchloratmethode eine

[1] Vgl. diese Ztschrft. **109**, 158 (1937).

Sulfatfällung vorhergehen muß. Während die colorimetrische Einzelanalyse eine Zeit von etwa 12 Min. benötigt, erfordert die Bestimmung mit Überchlorsäure etwa 2½ Stdn. Auch bei Durchführung von Serienanalysen können in der gleichen Zeit immer noch die doppelten Mengen colorimetrischer Bestimmungen angefertigt werden. Die Genauigkeit der colorimetrischen Kaliumbestimmung fällt bei sulfatischen Salzen besonders auf, da bei der üblichen Bestimmungsart mit Überchlorsäure durch Mitfallen von Kalium bei der SO_4-Abtrennung leicht Fehler vorkommen.

Auch Nitrate können anstandslos colorimetrisch untersucht werden. Es brauchen nicht etwa neue Vergleichslösungen mit KNO_3 hergestellt zu werden.

Die guten Erfahrungen, die unsere Laboratorien mit dieser Methode gemacht haben, lassen sie für eine allgemeine Anwendung geeignet erscheinen. Auch falls man die Substanz nicht in Wasser, sondern in Säuren lösen muß, kann man auf diese Weise colorimetrieren, nur muß mit so viel Natronlauge versetzt werden, daß eine geringe Alkalität besteht.

Zusammenfassung.

Es wird über die Weiterbildung eines vom Verfasser in den letzten Jahren entwickelten Verfahrens zur colorimetrischen Bestimmung von Kalium berichtet. Das Verfahren beruht auf der Messung der Restfärbung des im Überschuß angewendeten Fällungsmittels, nämlich des Magnesiumdipikrylaminats.

Dorndorf, den 10. Februar 1944.

Ein Verfahren zur Bestimmung von Sulfoxylat, Bisulfit, Thiosulfat und von Polythionat nebeneinander.

Von

MARGOT GOEHRING.

[Eingegangen am 19. April 1944.]

Zur Bestimmung von Polythionaten (S_3O_6'', S_4O_6'', S_5O_6''), Bisulfit (schwefliger Säure) und Thiosulfat nebeneinander gibt es gute Analysenmethoden. Besonders zweckmäßig sind die jodometrischen Verfahren von A. KURTENACKER[1]. Dabei werden die Polythionate mit Sulfit, Cyanid oder Sulfid zu Thiosulfat abgebaut:

$$S_5O_6'' + 2\,SO_3'' = S_3O_6'' + 2\,S_2O_3'' \quad \ldots\ldots (1)$$

$$S_4O_6'' + SO_3'' = S_3O_6'' + S_2O_3'' \quad \ldots\ldots (2)$$

[1] Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels. Die chemische Analyse XXXVIII, S. 152 (1938).

$$S_5O_6'' + 4\,CN' + H_2O = S_2O_3'' + SO_4'' + 2\,CNS' + 2\,HCN \quad . \quad (3)$$

$$S_4O_6 + 3\,CN' + H_2O = S_2O_3'' + SO_4'' + CNS' + 2\,HCN \quad . \quad . \quad (4)$$

$$S_nO_6'' + S'' = 2\,S_2O_3'' + (n\text{-}3)\,S \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Das entstandene Thiosulfat kann man mit Jodlösung titrieren; dabei bindet man vor der Titration das überschüssige Sulfit oder Cyanid an Formaldehyd; Sulfid-Ion fällt man als Zinksulfid aus. Da bei den einzelnen Abbaumethoden je nach dem Schwefelgehalt des zu untersuchenden Polythionates verschiedene Mengen an Thiosulfat entstehen, so hat man zur Bestimmung mehrerer Unbekannten mehrere voneinander unabhängige Gleichungen zur Verfügung. Um ursprünglich in der Lösung vorhandenes Thiosulfat neben Sulfit und Polythionat zu bestimmen, kann man das Sulfit an Formaldehyd binden und dann S_2O_3'' mit Jod titrieren, oder man führt zunächst S_2O_3'' mit Jod in S_4O_6'' über und baut dann dieses mit Sulfit ab. Weiß man außerdem, wieviel Thiosulfat beim Sulfitabbau der nicht mit Jod oxydierten Lösung entsteht, so kann man den Thiosulfatgehalt der Ausgangslösung berechnen. Kennt man dazu noch den Gesamtjodverbrauch der Lösung, so kann man auch ausrechnen, wieviel Sulfit bzw. schweflige Säure die Ausgangslösung enthielt.

Diese indirekten Analysenverfahren werden durch Sulfoxylat gestört, denn sowohl Hyposulfit als auch Formaldehydsulfoxylat werden durch Jod glatt oxydiert:

$$S_2O_4'' + 2\,J_2 + 4\,H_2O = 2\,SO_4'' + 6\,J' + 8\,H^{\cdot}.$$

$$CH_2O.HSO_2' + 2\,J_2 + 2\,H_2O = SO_4'' + CH_2O + 4\,J' + 5\,H^{\cdot}.$$

Es ist zwar ohne weiteres möglich, Sulfoxylat und schweflige Säure nebeneinander zu bestimmen, wenn man diese an Formaldehyd bindet. Es gibt auch gute Methoden zur Bestimmung von Thiosulfat und Sulfoxylat nebeneinander[1]; bei Anwesenheit von Polythionat, insbesondere von Tetrathionat, sind diese Verfahren aber nicht anwendbar. Für den Fall der gleichzeitigen Anwesenheit von Sulfoxylat, Bisulfit, Thiosulfat und Polythionat habe ich daher die bisher bekannten indirekten Analysenmethoden abgeändert und erweitert. Folgende Arbeitsvorschrift erwies sich als zweckmäßig:

1. Man läßt eine gemessene Menge der zu untersuchenden Lösung in überschüssige angesäuerte Jodlösung einfließen und mißt das unverbrauchte Jod mit Thiosulfatlösung zurück. (Verbrauch à ml 0,1 n Jodlösung.)

Mit dieser Titration erfaßt man Sulfoxylsäure, schweflige Säure und Thioschwefelsäure. 10 ml der 0,1 n Jodlösung entsprechen ¼ mMol H_2SO_2 oder ½ mMol HSO_3' oder 1 mMol S_2O_3''.

2. Eine zweite Probe der zu untersuchenden Lösung wird mit 5 ml 38–40%iger Formaldehydlösung versetzt. Man neutralisiert mit Lauge gegen

[1] Kurtenacker, A.: a. a. O., S. 182.

Phenolphthalein als Indikator, läßt einige Minuten stehen, säuert dann mit 20 ml 10%iger Essigsäure an und titriert sofort mit Jod und Stärke (Verbrauch b ml 0,1 n Jodlösung).

Durch Zusatz von Formaldehyd führt man HSO_3' in $CH_2O \cdot HSO_3'$ über, das von Jod nicht angegriffen wird. 10 ml der verbrauchten 0,1 n Jodlösung entsprechen ¼ mMol H_2SO_2 oder 1 mMol S_2O_3''.

3. Ein Teil der ursprünglichen Lösung wird mit 30 ml 0,4 n Natriumsulfitlösung versetzt, gegen Phenolphthalein neutralisiert und 5 Minuten sich selbst überlassen. Man gibt dann 5 ml Formaldehydlösung (40%ig) und 20 ml Essigsäure (10%ig) zu und titriert mit Jodlösung (Verbrauch c ml 0,1 n Jodlösung).

Durch den Sulfitzusatz werden S_4O_6'' und S_5O_6'' nach (1) und (2) in S_2O_3'' übergeführt. Thiosulfat und Sulfoxylat bleiben – vorausgesetzt, daß H_2SO_3 als Rongalit vorliegt[1] – unverändert. 10 ml der 0,1 n Jodlösung entsprechen ¼ mMol H_2SO_2 oder 1 mMol S_2O_3'' oder 1 mMol S_4O_6'' oder ½ mMol S_5O_6''.

4. Eine weitere Probe der angesäuerten Analysenlösung versetzt man mit etwas mehr Jodlösung als zur Oxydation notwendig ist. Dann gibt man etwa 30 ml der 0,4 n Natriumsulfitlösung zu, neutralisiert und verfährt weiter wie unter 3. beschrieben (Verbrauch c' ml 0,1 n Jodlösung).

Bei dieser Titration wird vor dem eigentlichen Abbau H_2SO_2 in Sulfat und S_2O_3'' in Tetrathionat übergeführt. 10 ml der als c' gefundenen Jodmenge entsprechen 2 mMol S_2O_3'' oder 1 mMol S_4O_6'' oder ½ mMol S_5O_6''.

5. Ein fünfter Teil der Lösung wird zunächst mit Jod austitriert. Dann verdünnt man mit Wasser auf etwa 250 ml, versetzt mit 7 ml 10%iger Kaliumcyanidlösung und neutralisiert gegen Phenolphthalein als Indikator. Die Flüssigkeit wird gut umgeschüttelt und dann 5 Min. sich selbst überlassen. Nun gibt man 5 ml der 40%igen Formaldehydlösung zu, säuert mit 5 ml Schwefelsäure [1 : 4][2] an und titriert sofort mit Jodlösung, bis die Blaufärbung der Stärke etwa 5 Min. bestehen bleibt (Verbrauch d ml 0,1 n Jodlösung).

10 ml der 0,1 n Jodlösung zeigen 2 mMol S_2O_3'' oder 1 mMol S_4O_6'' oder 1 mMol S_5O_6'' an.

6. Eine Probe der Analysenlösung versetzt man mit 30 ml 0,4 n Natriumsulfitlösung. Man neutralisiert mit Natronlauge gegen Phenolphthalein als Indikator und überläßt die Flüssigkeit 5 Min. sich selbst. Nun säuert man mit 20 ml Essigsäure an und titriert mit Jodlösung (zuerst mit 2 n, dann mit 0,1 n Jodlösung) bis zur Blaufärbung von Stärkelösung. Hierauf führt man mit der Lösung einen Cyanidabbau nach 5. durch (Verbrauch d' ml 0,1 n Jodlösung).

[1] Zur Umsetzung zwischen Rongalit und Sulfit vgl. MARGOT GOEHRING, Z. anorg. Chem. (im Druck).

[2] 1 Raumteil konz. Schwefelsäure, 4 Raumteile Wasser.

Bei diesem Verfahren werden die Polythionate zuerst mit Sulfit zu Thiosulfat und Trithionat abgebaut. Ursprünglich vorhandenes Thiosulfat bleibt dabei unverändert; ein kleiner Teil des Sulfoxylates wird mit SO_3'' Trithionat bilden, während der größere Teil von H_2SO_2 unverändert bleibt. Wenn man nun mit Jod titriert, so führt man H_2SO_2 und HSO_3' in SO_4'' und das gesamte vorhandene S_2O_3'' in S_4O_6'' über. Das entstandene S_4O_6'' wird dann durch CN' in Thiosulfat verwandelt; 10 ml der zu dieser Titration verbrauchten Jodmenge entsprechen 2 mMol S_2O_3'', 2 mMol S_4O_6'' oder 1 mMol S_5O_6''.

7. Ein weiterer Teil der zu untersuchenden Lösung wird mit Jodlösung austitriert. Nun führt man den Sulfidabbau nach KURTENACKER durch. (Verbrauch e ml 0,1 n Jodlösung.) 10 ml 0,1 n Jodlösung entsprechen 1 mMol S_2O_3'' oder ½ mMol S_3O_6'' oder ½ mMol S_4O_6'' oder ½ mMol S_5O_6''.

Zur Bestimmung des elementaren Schwefels filtriert man die Lösung durch ein gewogenes dichtes Filter. Man trocknet den Schwefel bei 100° und wägt.

Enthält die Lösung Sulfid-Ion, so muß man dieses vor der Durchführung der eigentlichen indirekten Polythionatanalyse mit Zinkcarbonataufschlämmung ausfällen. Der Gehalt der Lösung an H_2S berechnet sich aus der Differenz zwischen dem Gesamtjodverbrauch der Ausgangslösung und dem Jodverbrauch der mit Zinksalz gefällten Lösung.

Zur Berechnung der Analysen benutzt man zweckmäßig die folgenden Gleichungen:

$$\text{mMol } H_2SO_3 = \frac{a-b}{20} \text{ oder } \frac{a+2c'-2d'-c}{20}$$

$$\text{mMol } H_2S_2O_3 = \frac{4d'-2c'}{10}$$

$$\text{mMol } H_2SO_2 = \frac{b+2c'-4d'}{40} \text{ oder } \frac{c-2d'}{40}$$

$$\text{mMol } H_2S_3O_6 = \frac{e-2d}{20}$$

$$\text{mMol } H_2S_4O_6 = \frac{d-d'}{5}$$

$$\text{mMol } H_2S_5O_6 = \frac{c'-d}{10}.$$

Das Analysenverfahren gestattet es, zufällige Analysenfehler zu erkennen. Wenn man nach den beiden Formeln, die ich zur Berechnung von H_2SO_2 bzw. H_2SO_3 angegeben habe, verschiedene Werte erhält, ist das Ergebnis der Analyse zu verwerfen. Im allgemeinen sind die Werte gut reproduzierbar. Je nach der Konzentration an dem betreffenden Anion und den sonst noch vorhandenen Anionen hat man mit Analysenfehlern von 1 bis 5% zu rechnen.

Halle (Saale), Chemisches Institut der Universität, Anorganische Abteilung.

Chlorbestimmung in Brom durch Gefrierpunktsermittlung.

Von

P. Wulff †.

Aus der Forschungs- und Beratungsstelle für phys.-chem. Betriebskontrolle und Labortechnik der Dechema.

[Eingegangen am 6. September 1944.]

Grundlagen des Verfahrens.

Die Auswahl der physikalischen Methoden für die chemische Analyse ist bisher nicht nach einem gegebenen System möglich, weil die Aufgabenstellung der chemischen Analyse im allgemeinen zu vielseitig ist und weil nur wenige physikalische Methoden, wie etwa die Emissionsspektralanalyse, spezifische Nachweise und Ermittlungen gestatten. Zahlreiche andere physikalische Methoden, die auf der Feststellung von Eigenschaften des gesamten zu untersuchenden Systems (U-System)[1] beruhen, wobei an sich schon vorhandene physikalische Eigenschaften des U-Systems nur durch den zu bestimmenden Stoff (X-Stoff)[1] verändert werden, wie z. B. der Brechungsindex, sind nur anwendbar, wenn der Einfluß anderer Stoffe ausgeschaltet wird und die sonst unspezifische Änderung des physikalischen Meßwertes allein durch den X-Stoff hervorgerufen wird und dadurch eine spezifische Aussage liefert.

Diese Fälle sind aber häufig gegeben, besonders bei Zweistoffsystemen, und bieten hinsichtlich Einfachheit und Schnelligkeit der Durchführung mitunter so entscheidende Vorzüge, daß die physikalische Analyse der chemischen unbedingt vorzuziehen ist. Die Anwendung der physikalischen Analyse ist vor allem dann zu empfehlen, wenn die Veränderung der unspezifischen Meßwerte durch den X-Stoff genügend groß ist, um mit nicht zu empfindlichen Meßgeräten festgestellt zu werden.

Ein charakteristisches Beispiel eines solchen Falles bot sich bei der Aufgabe, eine Schnellanalyse für die Reinheit von technischem Brom auszuarbeiten. Da als hauptsächliche Verunreinigung des Broms Chlor in Betracht kommt, lief die vorliegende Aufgabe darauf hinaus, ein Chlorbestimmungsverfahren mittels einer physikalischen Methode, die an sich nicht spezifisch zu sein braucht, zu entwickeln.

Die Prüfung der verschiedensten physikalischen Meßmethoden ergab schließlich als zweckmäßigste die Methode der Gefrierpunktsermittlung. Die Konstante der Gefrierpunktsdepression ist bei Brom verhältnismäßig

[1] Vgl. Wulff, P.: diese Ztschrft. **128**, 83 (1947).

groß und die verunreinigende Verbindung, also das für die Depression verantwortlich zu machende Fremdmolekül ist wegen des hohen Überschusses von Brom nicht Cl_2, sondern ClBr, so daß man unmittelbar Atome Chlor feststellt, also die doppelte Empfindlichkeit zur Verfügung hat, wie für den Fall der Cl_2-Moleküle.

Konstantenermittlung.

Die Gefrierpunktskonstante des flüssigen Broms wird mit folgenden Werten angegeben:

$E_G = 9{,}71$ (Beckmann, 1906).
$E_G = 8{,}31$ (Finkelstein, 1923).

Es war von Interesse, diese weit auseinanderliegenden Werte nachzuprüfen, um Anhaltspunkte für ihre Auswahl zu erhalten. Dazu mußte eine exakte Einwaage einer löslichen Verbindung in Brom durchgeführt werden. Die Wahl fiel auf metallisches Antimon, das sich leicht einführen läßt, sich schnell unter Feuererscheinung in Brom löst und dann molekular als $SbBr_3$ oder $SbBr_5$ gelöst bleibt. Die Frage, welche Verbindung nachher in der Lösung besteht, ist für die Gefrierpunktskonstante nicht von entscheidender Bedeutung, weil die Berechnung so durchgeführt werden kann, als ob atomares Sb gelöst sei, wie eine ähnliche Überlegung für das gelöste Chlor zutrifft. Die Messungen wurden mit einer Bromprobe durchgeführt, die zuerst zweimal mit konz. KBr-Lösung durchgekocht worden war und nach Abtrennung durch Wasserdampfdestillation aus konzentrierter, (zur Zersetzung von HBr!) mit Braunstein versetzter Schwefelsäure wasserfrei abdestilliert wurde. Der Schmelzpunkt des Broms ergab sich zu —7,20° C, wobei die Unsicherheit 0,05° C beträgt, weil das betreffende Thermometer nicht geeicht worden war.

Das Ergebnis der Messungen aus 5 zusammengehörenden Wertepaaren von Einwaagen und Gefrierpunktsdepressionen lieferte die Konstanten: $E_G = 8{,}28, 8{,}67, 8{,}93, 9{,}06\ 9{,}25$ mit dem Mittelwert 8,8. Daraus ist wohl zu schließen, daß der Wert von Beckmann mit 9,71 zu hoch ist und ein niedrigerer Wert mehr Wahrscheinlichkeit besitzt. Für die endgültige Wahl des Wertes wurden dann die Ergebnisse der gründlichen Durcharbeitung der Methode (vgl. die Arbeit von H. Lapp und H. Reimers[1]) zugrunde gelegt.

Theoretische Genauigkeit des Verfahrens.

Die Unsicherheit des Verfahrens ist aus der Berechnungsformel für die Zahl der Mole der verunreinigenden Molekülart je 1000 g Brom $n = \frac{\Delta T}{E_G}$ zu entnehmen, hängt also sowohl von der Unsicherheit der Konstanten E_G als auch von ΔT ab.

[1] Diese Ztschrft. **128**, 12 (1947).

Wenn man mit Thermometern, die in Zehntel Grad geteilt sind, die Temperatur abliest, so ist die Unsicherheit der Ermittlung der Temperaturdifferenz etwa mit 0,04—0,05° C anzugeben. Die Depression bei einer mittleren Verunreinigung des Broms durch 0,4% Chlor beträgt etwa 1° C, so daß also der Relativfehler (X-Fehler) der Chlorbestimmung bei 5% liegt. Dieser Fehler wird für sehr kleine Chlorgehalte wesentlich größer, so daß es sinnvoll ist, ihn auf die gesamte Bromeinwaage zu beziehen (U-Fehler). Er beträgt dann 0,02%.

So lange die Konstante der Gefrierpunktserniedrigung nicht sicherer bestimmt ist als durch die oben angegebenen Schrifttums- und Meßwerte, hat es keinen Sinn, die Temperaturdifferenz genauer zu ermitteln. Aber es ist durch eine große Zahl von Vergleichsanalysen möglich, den Wert E_G mit einer Genauigkeit von 1 bis 2% zu ermitteln. Dann könnte mit Hilfe eines Beckmann-Thermometers, mit dem die Gefrierpunktsdepression auf 0,01° zu ermitteln ist, der U-Fehler auf 0,01%—0,005% herabgedrückt werden.

Wie die Arbeit von Lapp und Reimers[1] zeigt, wird das Verfahren in der Praxis jedoch ungünstiger beurteilt und mit einem U-Fehler von 0,05% gerechnet, der sich daraus ergibt, daß die Abweichungen zwischen der Analyse nach Erchenbrecher-Kubierschki und den kryoskopischen Ergebnissen merklich groß sind. Hierbei ist natürlich zu berücksichtigen, daß auch die gravimetrische Methode, die zwar wesentlich günstiger beurteilt wird, mit ihrer Fehlergrenze in den Vergleich eingeht.

Frankfurt a. M., den 30. August 1944.

Über die Chlorbestimmung im Brom.

Von

Dr. H. Lapp und Dr. H. Reimers.

Aus dem Laboratorium der Brennerei und Chemische Werke Tornesch G.m.b.H., Tornesch, Holst.

[Eingegangen am 21. Juni 1944.]

Im Verlauf industrieller Untersuchungen ergab sich die Notwendigkeit, Aufschluß über die Genauigkeit der verschiedenen Methoden der Bestimmung von Chlor im Brom zu erhalten. Es wurden daher die zwei bekannten Methoden von K. Kubierschky[2,3] und von V. Erchenbrecher[2] miteinander und zugleich mit einer von der *Dechema*[4] entwickelten und von uns ver-

[1] a. a. O.

[2] Z. angew. Chem. **7**, 635, 636 (1894); vgl. diese Ztschrft. **35**, 71 (1896).

[3] Z. angew. Chem. **40**, 1511 (1927); vgl. diese Ztschrft **97**, 208 (1934).

[4] P. Wulff, diese Ztschrft. **128**, 10 (1947).

besserten kryoskopischen Methode verglichen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden im folgenden mitgeteilt.

I. Kryoskopische Methode.

A. Methodische Grundlagen.

Aus der Gefrierpunktserniedrigung läßt sich der Chlorgehalt des Broms ermitteln, wenn man voraussetzt, daß als gelöster Fremdstoff lediglich Chlor im Brom vorkommt. Diese Voraussetzung ist praktisch erfüllt. Legt man als kryoskopische Konstante des Broms den Wert 8,31 zugrunde, und macht man die durch Versuchsergebnisse gesicherte Annahme, daß das Chlor in atomarer Form im Brom gelöst ist, so ergibt sich für je 0,1° Gefrierpunktserniedrigung ein Chlorgehalt von 0,04267%. In Abb. 1 ist die Gerade dargestellt, die diesen Bedingungen genügt. Zur Kontrolle wurde von einigen der auf ihren Gefrierpunkt geprüften Bromproben der genaue Chlorgehalt nach der weiter unten beschriebenen gravimetrischen Methode von Erchenbrecher-Kubierschky ermittelt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 1 dargestellt. Es zeigt sich, daß die gefundenen Werte mit ausreichender Übereinstimmung dem Verlauf der Geraden folgen.

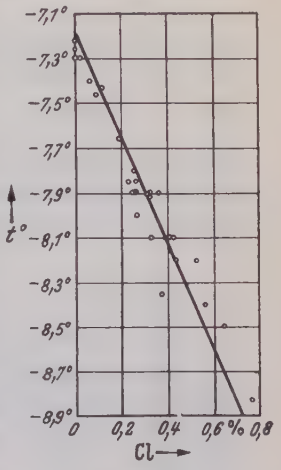


Abb. 1

B. Praktische Ausführung.

Die verwendete Apparatur ist in Abb. 2, (S. 14) dargestellt.

Das von aufschwimmendem Wasser befreite und durch Glaswolle filtrierte Brom wird in einem Kältebad unter gelegentlichem Rühren abgekühlt. Dabei wird meistens eine Unterkühlung des Broms um etwa 1° mit darauffolgendem plötzlichen Anstieg auf den richtigen Schmelzpunkt festgestellt. Man kann bei Reihenuntersuchungen praktischerweise auch so verfahren, daß mehrere Proben gleichzeitig in einem Kältebad ausgefroren und dann die einzelnen Schmelzpunkte durch langsames Auftauen ermittelt werden. Solange noch gefrorenes Brom zugegen ist, beharrt dabei die Temperatur lange Zeit auf einem Punkt, abgesehen von Schwankungen um wenige hundertstel Grad. Es ist durchaus nicht erforderlich, das Auftreten der ersten Krystallausscheidungen zur Festlegung des Gefrierpunktes zu benutzen, vielmehr genügt es, den Temperaturgang und die Anwesenheit von Bromkrystallen zu beobachten und dabei den Beharrungspunkt des Thermometers festzustellen.

C. Bewertung.

Nach der Gefrierpunktsmethode läßt sich der Chlorgehalt des Broms praktisch zwar nur mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}05\%$ Cl ermitteln, doch bietet das Verfahren für laufende Betriebsanalysen den großen Vorteil der Zeitersparnis.

II. Densimetrische Methode. (Nach Kubierschky[1].)

A. Methodische Grundlage.

Das Verfahren beruht auf dem Umsatz einer Kaliumbromidlösung mit dem im Brom gelösten Chlor nach der Gleichung

$$KBr + Cl = KCl + Br.$$

Dabei ist die Abnahme des spezifischen Gewichtes der Lösung in großer Annäherung der umgesetzten Chlormenge direkt proportional. Diese Änderung des spezifischen Gewichtes der Lösung hat verschiedene Gründe:

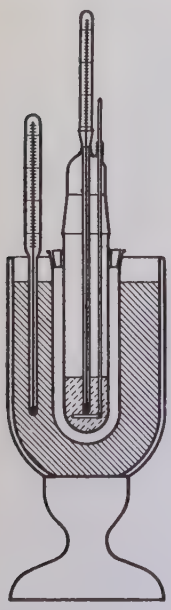


Abb. 2

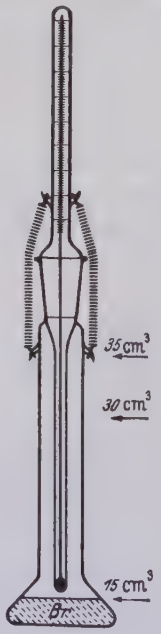


Abb. 3

1. Die Veränderung in der Zusammensetzung der Lösung im Sinne der obigen Gleichung bewirkt eine Abnahme des spezifischen Gewichtes dadurch, daß die Dichte einer

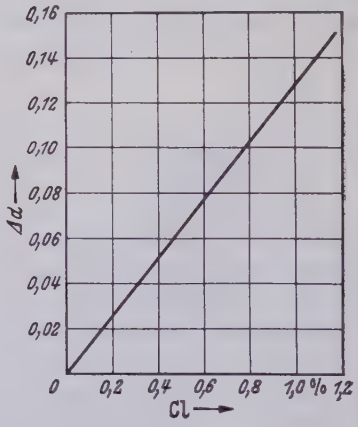


Abb. 4

KCl-Lösung geringer ist als die einer äquimolaren KBr-Lösung. Die dadurch hervorgerufene Änderung des spezifischen Gewichtes beträgt etwa 26% des Gesamtunterschiedes.

[1] a. a. O.

2. Durch die Abnahme des KBr-Gehaltes der Lösung infolge des Umsatzes mit Chlor sinkt deren Lösungsvermögen für Brom beträchtlich ab. Dadurch werden etwa 73% der Änderung des spezifischen Gewichtes verursacht.

3. Die Lösung von Brom erfolgt unter Kontraktion, wodurch das spezifische Gewicht um so mehr ansteigt, je größer die aufgenommene Brommenge ist. Die dadurch bewirkte Änderung des spezifischen Gewichtes ist jedoch nur gering und überschreitet 1% der Gesamtänderung nicht wesentlich.

Die Temperaturabhängigkeit des Systems ist verhältnismäßig gering. Das Analysenergebnis wird dabei um so weniger beeinflußt, je mehr das Mengenverhältnis Brom: Kaliumbromid-Lösung sich zugunsten des Broms verschiebt. Bei einem Ansatz mit Br = 50 ml, n KBr-Lösung = 15 ml würden erst etwa 4,3° Abweichung vom Sollwert (20°) eine Fehlbestimmung von 0,01% Cl zur Folge haben. Der gleiche Fehler wird hingegen schon bei 1,3° erreicht, wenn Br und KBr-Lösung in gleichen Raumteilen zur Reaktion gebracht werden.

B. Experimentelle Sicherung des Rechnungsfaktors.

Um den Einfluß unterschiedlicher Chlormengen auf das spezifische Gewicht einer bromgesättigten KBr-Lösung zu ermitteln, wurde aus KBr und KCl – beide Substanzen waren analysenrein und wasserfrei – Lösungsgemische hergestellt, die in ihrer Zusammensetzung so gewählt wurden, daß die Konzentration an K in allen Lösungen die gleiche war, die Cl-Mengen jedoch den Stufen 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,1293% Chlorgehalt im Brom entsprachen. Aus den Spalten c und f der folgenden Tabelle geht die Zusammensetzung der Lösungen hervor.

Lfde. Nr.	a Cl % Br	b mg Cl in 15 ml (=47,1 g) Br	c KCl/l g	d Normalität an KCl	e Normalität an KBr	f KBr/l g	g Spezifisches Gewicht der Br-gesättigten Lösung	h Δ d
1	0,0	0,0	0,000	0,00000	1,00000	11,902	1,2320	0,0000
2	0,1	47,1	6,602	0,08855	0,91145	10,840	1,2193	0,0127
3	0,2	94,2	13,205	0,17711	0,82289	9,794	1,2066	0,0254
4	0,3	141,1	19,807	0,26566	0,73434	8,740	1,1940	0,0380
5	0,4	188,4	26,409	0,35422	0,64578	7,686	1,1810	0,0510
6	0,6	282,6	39,614	0,53133	0,46867	5,578	1,1554	0,0766
7	0,8	376,8	52,818	0,70844	0,29156	3,470	1,1300	0,1020
8	1,0	471,0	66,023	0,88555	0,11445	1,362	1,1051	0,1269
9	1,1293	531,9	74,560	1,00000	0,00000	0,000	1,0914	0,1406

Die einzelnen Lösungen wurden bei genau 20° in einem Reaktionskolben (Abb. 3, S. 14) mit chlorfreiem Brom gesättigt; darauf wurde ihr spezifisches

Gewicht ermittelt. Diese Bestimmung geschah unter Vermeidung aller der Fehler, die der Verwendung der Pipette anhaften, direkt im Kolben mit der Mohrschen Waage. Bei der graphischen Auswertung der Ergebnisse (Spalte h der Tabelle) ergab sich eine Gerade (Abb. 4, S. 14) mit der Gleichung % Cl $= \Delta d \cdot 7{,}88$. Nur der letzte Wert ($\Delta d = 0{,}1406$) weicht um einen geringen Betrag ab. Aus der von K. Kubierschky[1] mitgeteilten Zahlentabelle ergibt sich ebenfalls ein geradliniger Verlauf bis zu einem Wert von etwa 1,1% Cl; dann beginnt die Gerade sich der Abszisse anzuschmiegen, weil mit dem Endwert (1,27% Cl) die theoretische Grenze von 1,1293%, bei der alles Kaliumbromid in Kaliumchlorid umgesetzt ist, bereits überschritten ist. Kubierschkys Tabellenwerte lassen sich in die Gleichung % Cl $= \Delta d \cdot 9{,}1$ kleiden; sie gelten für 10^0 und ein von ihm angenommenes spezifisches Gewicht des Broms von etwa 2,8.

C. Praktische Ausführung.

Je 15 ml der Bromprobe und einer etwa n KBr-Lösung werden in den Kolben (Abb. 3, S. 14) eingebracht. (Falls äußerste Genauigkeit verlangt wird, ist das Brom abzuwägen und die Abweichung bei der späteren Rechnung zu berücksichtigen.) Der Kolbeninhalt wird etwa 5 Min. kräftig geschüttelt und die Temperatur dabei ständig auf 20^0 gehalten. Vor der Bestimmung des spezifischen Gewichtes läßt man in einem Bad gleicher Temperatur einige Minuten absitzen. Durch einen Blindversuch ermittelt man in derselben Weise das spezifische Gewicht der mit chlorfreiem Brom gesättigen KBr-Lösung. Beim Arbeiten mit der Mohrschen Waage ist darauf zu achten, daß dem Senkkörper keine Bromtröpfchen von der Kolbenoberfläche anhaften. Die Zentrierung des Senkkörpers gelingt trotz der Enge des Kolbenhalses leicht, wenn man das Temperiergefäß mit dem eingestellten Kolben so verschiebt, daß der Aufhängedraht genau in der Mitte der Oberfläche des Kolbeninhaltes eintaucht. Die richtige Stellung läßt sich dabei durch Einblick von oben leicht finden. Um den zerstörenden Einfluß der Bromdämpfe zu vermeiden, ist die Waage außerhalb des Schutzkastens aufzustellen und ein mindestens 30 cm langer Platindraht zu verwenden. Wird bei der Angabe des Chlorgehaltes auf die Zuverlässigkeit der zweiten Dezimale verzichtet, so kann die Ermittlung des spezifischen Gewichtes mittels Pipette erfolgen. Die Berechnung geschieht nach der Gleichung

$$\% \text{ Cl} = \Delta d \cdot 7{,}88 \cdot \frac{\text{ml KBr-Lösung}}{\text{ml Br}}.$$

D. Bewertung.

Die Leistungsfähigkeit des Verfahrens wurde durch Vergleich mit den nach der gravimetrischen Methode erzielten Ergebnissen überprüft. Dabei

[1] Vgl. Lunge-Berl: 7. Aufl., Bd. I, S. 1043 (1921).

wurde in allen Fällen eine Übereinstimmung in der zweiten, meistens sogar in der dritten Dezimale festgestellt. Die Methode ist demnach recht genau und für gelegentliche Betriebskontrollen auch nicht zu zeitraubend.

III. Gravimetrische Methode.

(Nach Erchenbrecher, verbessert von Kubierschky[1].)

A. Methodische Grundlagen.

Das Prinzip des Verfahrens ist dasselbe, wie das der densimetrischen Methode, nämlich die Reaktion von chlorhaltigem Brom mit KBr in Gegenwart von Wasser nach der Gleichung

$$KBr + Cl = KCl + Br.$$

Der nach dem Vertreiben des Broms beobachtete Gewichtsverlust (Δg) des Salzrückstandes ist ein Maß für die Menge des beteiligten Chlors. Es gilt die Beziehung:

$$\text{Chlormenge} = \Delta g \cdot \frac{Cl}{Br - Cl} = \Delta g \cdot 0{,}7976.$$

B. Praktische Ausführung.

Man bringt etwa 1 g KBr in ein 50 ml-Stehkölbchen mit etwa 8 ml langem und 2,5 cm weitem Hals und trocknet bei 200° bis zur Gewichtskonstanz. Ein zweites Kölbchen ohne KBr wird in gleicher Weise für den Blindversuch vorbereitet. Nach der Wägung werden in jedes Gefäß etwa 5 ml destilliertes Wasser und mittels Pipette genau 5 ml der vorgereinigten[2] Bromprobe eingebracht. Unter häufigem Umschütteln werden die Kölbchen erwärmt; gleichzeitig werden durch einen gefilterten Luftstrom die Bromdämpfe ausgeblasen. In etwa 10 Min. ist das Brom vertrieben, so daß der Kolbeninhalt farblos erscheint. Durch vorsichtiges Eindampfen bei 110° und anschließendes Erhitzen auf 200° im Trockenschrank wird das Wasser ausgetrieben. Vor dem Einstellen in den Trockenschrank sind die Kolben außen abzureiben, bis der stumpfe Belag entfernt ist und das trockene Tuch gut gleitet. Ein Ausglühen des Verdampfungsrückstandes, wie Erchenbrecher es zum Vertreiben der organischen Verunreinigungen vorschlägt, erscheint bei der leichten Flüchtigkeit der Kalisalze (Dampfdruck bei 800° etwa 4–5 Torr) bedenklich. Sicherer ist es, nach dem oben geschilderten Verfahren durch einen Blindversuch den trotz Wasserdampfdestillation und Erhitzens auf 200° verbleibenden Rückstand zu ermitteln und als Korrektur bei der Auswertung des Hauptversuches zu berücksichtigen.

Abb. 5

[1] a. a. O.

[2] Zum Entfernen aufschwimmenden Wassers und suspendierter Teilchen dient ein einfaches Tauchfilter (Abb. 5), aus dem nach dem Einsenken in die Flasche das Brom herauspipettiert wird.

Da die Kaliumbromidmenge im Kölbchen für mehrere Bestimmungen ausreicht, kann sein Endgewicht ohne weiteres als Anfangsgewicht für den folgenden Versuch übernommen werden.

C. Bewertung.

Bei sorgfältiger Arbeitsweise stimmen die aus Parallelversuchen erhaltenen Chlorwerte bis zu drei Dezimalen überein. Leider ist diese Bestimmungsmethode recht zeitraubend und scheidet daher für laufende Betriebskontrollen aus.

Zusammenfassung.

Drei Methoden zur Bestimmung von Chlor im Brom werden im Hinblick auf die zu erreichende Genauigkeit miteinander verglichen.

Die gravimetrische Methode von ERCHENBRECHER-KUBIERSCHKY ist sehr genau. Fast ebenso genau, aber weniger zeitraubend ist die densimetrische Methode von KUBIERSCHKY. Für Serienuntersuchungen ist die kryoskopische Methode sehr geeignet, deren Genauigkeit jedoch nur etwa $\pm 0{,}05\%$ beträgt.

Neues Verfahren zur titrimetrischen Bestimmung des Mangan II- und des Cadmium-Ions.

Von

HUGO KRAUSE, Aschaffenburg, Privatlaboratorium.

[Eingegangen am 15. Juni 1944.]

Kürzlich gab der Verfasser ein neues titrimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Phosphat- und des Zink-Ions bekannt[1], das auf der Fällung des Zinks als Ammoniumzinkphosphat beruht. Es lag nahe, zu versuchen, ähnliche Methoden auch zur titrimetrischen Bestimmung von Magnesium, Mangan und Cadmium auszuarbeiten, da diese Metalle dem Ammoniumzinkphosphat ganz entsprechende Doppelsalze bilden. Für Mangan und Cadmium sind diese Versuche auch gelungen; am Schluß dieser Arbeit wird ausgeführt werden, warum sie für Magnesium nicht erfolgreich waren.

Während Ammoniumzinkphosphat aus mäßig stark essigsaurer Lösung quantitativ abgeschieden wird, muß die Fällung der entsprechenden Mangan- und Cadmiumsalze in neutraler und sogar schwach ammoniakalischer Lösung erfolgen, um vollständig zu sein; das Anwendungsbereich dieser „Phosphattitration" ist daher bei Mangan und Cadmium weit enger als bei Zink.

[1] Diese Ztschrft. **126**, 404 (1944).

I. Titrimetrische Bestimmung des Mangan II-Ions durch Fällung als $NH_4MnPO_4 \cdot H_2O$.

Wie bei der Zinkbestimmung muß die zu untersuchende Manganlösung zu einer eingestellten Phosphatlösung fließen, nicht umgekehrt. Letztere war wieder eine 0,1 Mol Diammoniumhydrogenphosphat in 1000 ml enthaltende Lösung. 13,21 g reinstes Salz werden in Wasser gelöst; diese Lösung wird zwecks Konservierung mit 8–10 g Phenol versetzt und auf 1000 ml aufgefüllt. Der genaue Phosphorsäuregehalt wird gewichtsanalytisch festgestellt; er betrug 99,2 mg H_3PO_4 in 10,00 ml, entsprechend 55,6 mg Mangan, da ja im Ammoniummanganphosphat 1 Atom Mn auf 1 Mol. H_3PO_4 kommt. Weiter ist eine Ammoniumacetatlösung erforderlich; sie wurde durch Neutralisation von 50%iger Essigsäure mit Ammoniak gegen Lackmus und Verdünnen auf einen Gehalt von 25% Ammoniumacetat hergestellt.

Die zu bestimmende Manganlösung soll annähernd neutral sein, etwa einem Stufenwert von 5 bis 6,5 entsprechend; ist sie stärker sauer, so wird sie mit Ammoniumcarbonat nahezu neutralisiert, wobei natürlich noch kein bleibender Niederschlag in ihr entstehen darf. Für die Ausarbeitung des Verfahrens wurde eine ungefähr 0,1 m Mangansulfatlösung benutzt, deren genauer Gehalt gewichtsanalytisch zu 55,2 mg Mangan in 10,00 ml Flüssigkeit bestimmt wurde. Die vorgelegte Diammoniumphosphatlösung muß außer etwas größeren Mengen Ammoniumacetat, das zur quantitativen Abscheidung des Ammoniummanganphosphats nötig ist und das Dichtwerden und damit das gute Absetzen der Fällung vor anderen Ammoniumsalzen besonders befördert, noch geringe Mengen Ammoniak während der ganzen Titration enthalten; ein größerer Zusatz, so daß die Flüssigkeit stärker nach Ammoniak riecht, ist aber durchaus zu vermeiden, da sonst die Fällung in zu feiner Form herauskommt und sich schlecht absetzt. Die Titration muß in einer hohen Flüssigkeitssäule geschehen; man arbeitet daher zweckmäßig in größeren Reagensgläsern, die in entsprechend hohen, als Wasserbad dienenden Bechergläsern stehen, da die Titration in mäßiger Wärme geschieht. Zur Erläuterung der praktischen Arbeitsweise diene folgendes

Analysenbeispiel. 20,00 ml der eingestellten Diammoniumhydrogenphosphatlösung werden mit 6 ml 25%iger Ammoniumacetatlösung vermischt; hierauf wird ein kleines Streifchen rotes Lackmuspapier zugegeben und unter Umschütteln langsam eine etwa 2–3%ige Ammoniaklösung tropfenweise zugefügt, bis das Papierblättchen eben deutlich blau geworden ist. Nun setzt man das die Flüssigkeit enthaltende Reagensrohr von etwa 2,6 cm lichter Weite und 20 cm Länge in ein mit Wasser von etwa 60° gefülltes hohes Becherglas; die ganze Flüssigkeitssäule im Rohr soll auch am Ende der Titration von warmem Wasser umspült sein. Beim Zugeben der fast neutralen Manganlösung entsteht zunächst eine Trübung, die sich bei *leichtem* Bewegen der Flüssigkeit zu Flocken verdichtet, um die herum die Lösung

fast völlig klar ist, so daß man alsbald weitere Mengen Manganlösung zugeben und den dadurch bewirkten Trübungsgrad beurteilen kann. Man nimmt das Reagensglas für einige Sekunden aus dem Wasserbad heraus und bewegt das vertikal gehaltene Rohr einige Male in ruhigem Zeitmaß im Kreise herum, worauf beim Stehen im Becherglas-Wasserbad sehr rasch Absinken der Fällung und Klärung des oberen Flüssigkeitsteils erfolgt. Man kann daher gleich wieder Manganlösung zugeben, das Rohr kreisen und die Lösung sich wieder klären lassen und so fort. Ist etwa die Hälfte der benötigten Menge Manganlösung zugeflossen oder bemerkt man, daß die Flokkung anfängt sich zu verdichten, so führt man mit dem Rohr eine Wiegebewegung aus, indem man es mit einem etwas knapp passenden, also nicht sehr weit ins Rohrinnere hineinragenden Gummistopfen verschließt und das nunmehr horizontal gehaltene Rohr um seine ungefähr ruhende Mitte einige Male ruhig auf und ab wiegt. Dadurch wird die Fällung in der ständig auf etwa 50–55° gehaltenen Lösung schnell dicht und krystallinisch und sinkt beim Stehen im Becherglas-Wasserbad rasch ab. Vor dem Zurückgeben in das Becherglas wird der Stopfen vorsichtig entfernt. Kennt man den ungefähren Mangangehalt der zu untersuchenden Lösung, so kann man sie gleich zum allergrößten Teil auf einmal zur Phosphatlösung geben und unter Verzicht auf das anfängliche Kreisen gleich die dann etwas länger durchzuführende Wiegebewegung mit der auf 50–55° gebrachten Flüssigkeit vornehmen. Alles heftige Bewegen oder Schütteln der Lösung mit dem Niederschlag ist zu vermeiden. Ganz gegen Schluß der Titration, wenn ein Tropfen Manganlösung nur noch eine schwache Trübung erzeugt, genügt schon leichtes Umrühren. Während der Titration beobachtet man auch die Farbe des Lackmuspapierstreifchens in der Flüssigkeit und gibt nötigenfalls zur Aufrechterhaltung einer schwach alkalischen Reaktion noch wenige Tropfen schwacher Ammoniaklösung zu. Der Endpunkt der Titration liegt sehr scharf innerhalb eines Tropfens gleich 0,03 ml. Dem in der klar abgesetzten Lösung gegen einen dunklen Hintergrund gut erkennbaren Trübungswölkchen durch den letzten noch nötigen Tropfen Manganlösung folgt völliges Klarbleiben durch den nächsten überschüssigen Tropfen. Saugt man jetzt die Flüssigkeit von dem silberglänzenden Niederschlag klar ab, erzeugt weder Mangan- noch Phosphatlösung eine Trübung im Filtrat. In mehreren Titrationen wurden für je 20,00 ml der Diammoniumhydrogenphosphatlösung, die laut Gewichtsanalyse 111,2 mg Mn entsprechen, in so gut wie völliger Übereinstimmung zwischen 20,07 und 20,09 ml der Manganlösung verbraucht, die, wieder nach Gewichtsanalyse, 110,8 und 110,9 mg Mangan entsprechen. Einige Titrationen mit je 10,00 ml vorgelegter Phosphatlösung lieferten gleich gute Ergebnisse. Die Titration erfordert etwa 30 Min. Zeit; ist der Mangangehalt annähernd bekannt, noch weniger.

Das nach dem beschriebenen Verfahren abgeschiedene Ammoniummanganphosphat bildet bei 105facher Vergrößerung kleinere und größere, oft

unregelmäßig begrenzte und wenig charakteristische flache Blättchen, die meist zu größeren, undeutlichen Gebilden zusammengelagert sind.

Weiter wurde noch der Einfluß der Gegenwart kleinerer Menge einiger anderer Metalle auf die Titration kurz geprüft. In je 35,00 ml der Manganlösung wurden gelöst: 1. 105 mg Aluminiumsulfat mit 17,5% Al_2O_3-Gehalt, entspricht rund 5% vom Mangangehalt an Aluminium in der Lösung; 2. 27 mg $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$, entspricht rund 3% vom Mangangehalt an Eisen; 3. 47 mg $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$, entspricht rund 5% vom Mangan an Nickel; 4. 16 mg $AgNO_3$, entspricht rund 5% vom Mangan an Silber. Die durch das Auflösen der Salze bewirkte Volumvermehrung der Lösung, die selbst bei 1. nur wenig über 0,1% betrug, in den anderen Fällen noch bedeutend kleiner war, konnte vernachlässigt werden. Der Verbrauch an diesen mit je einem Fremdmetall versetzten Manganlösungen für je 10,00 ml Diammoniumhydrogenphosphatlösung betrug bei 1. 9,25 ml; bei 2. 9,70 ml; bei 3. 9,70 ml und bei 4. 10,06 ml. Demnach lieferte nur die silberhaltige Manganlösung einen richtigen Wert; außer den Alkalimetallen dürfte Silber das einzige unter den wichtigeren Metallen sein, das die Mangantitration nicht stört.

II. Titrimetrische Bestimmung des Cadmium-Ions durch Fällung als $NH_4CdPO_4 \cdot H_2O$.

Die Fällungsbedingungen und die Arbeitsweise zur Bestimmung des Cadmium-Ions sind genau die gleichen, wie sie für das Mangan-Ion ausführlich beschrieben worden sind. Jedoch ist noch zu beachten, daß das Ammoniumcadmiumphosphat in Ammoniumsalz-Lösungen etwas löslich ist, insbesondere in Ammoniumchlorid, weniger in Ammoniumacetat und noch weniger in Ammoniumsulfat. Da letztgenanntes Salz aber das Dichtwerden der Fällung weit weniger befördert als Ammoniumacetat, wurde doch dieses für die Versuche benutzt, seine Menge aber eingeschränkt. Als Cadmium-Versuchslösung wurde eine etwa 0,1 m Lösung von reinstem Cadmiumsulfat benutzt, die nach Gewichtsanalyse 113,1 mg Cd in 10,00 ml enthielt. Ihr Stufenwert betrug rund 5. Eine stärker saure Cadmiumlösung ist erst mit Kali- oder Natronlauge oder den entsprechenden Carbonaten, nicht aber mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat zu neutralisieren. Die vorgelegte Diammoniumhydrogenphosphatlösung war die gleiche wie für Mangan. Auf je 20,00 ml derselben wurden nur 2 ml der 25%igen Ammoniumacetatlösung gegeben, sonst wurde aber genau wie unter I gearbeitet. Wenn im Verlauf der Titration schließlich ein Tropfen Cadmiumlösung im geklärten Teil der Flüssigkeit nur noch ein ganz schwaches Wölkchen erzeugt, ist die Titration praktisch zu Ende. Nach einem oder zwei weiteren Tropfen wird dann keine sicher erkennbare Trübung mehr eintreten und damit der End*punkt* der Bestimmung erreicht sein. Ein äußerst geringes Opalisieren kann zwar auch bei weiterem Zusatz von Cadmiumlösung eintreten, die aber mit der immer noch deutlichen wolkigen Trübung, die der

letzte noch nötige Tropfen Cadmiumlösung in der Phosphatlösung erzeugt, nicht zu verwechseln ist. Diese nachträgliche, opalisierende Trübung ist offenbar eine Folge der nicht völligen Unlöslichkeit des Ammoniumcadmiumphosphats in der ammoniumsalzhaltigen Flüssigkeit. Wird in der Lösung der Gehalt an Cadmium-Ionen lokal stark erhöht, scheiden sich Spuren des Doppelsalzes als opalisierende Trübung aus. Die Cadmiumbestimmung durch „Phosphattitration" steht der Manganbestimmung an Schärfe ein wenig nach; der Endpunkt ist innerhalb zweier, wohl auch dreier Bürettentropfen, gleich 0,06 bis 0,09 ml unsicher.

Mehrere Titrationen gegen je 20,00 ml vorgelegte Diammoniumhydrogenphosphatlösung ergaben zwischen 20,13 und 20,20 ml verbrauchter Cadmiumlösung. Diesen Grenzwerten entsprechen lt. Gewichtsanalyse 227,7 und 228,5 mg Cd. Da die in den 20,00 ml Phosphatlösung laut Gewichtsanalyse enthaltene Menge Phosphorsäure 227,6 mg Cd entspricht, ist die Übereinstimmung noch sehr befriedigend.

Das bei der Titration erhaltene silberglänzende Ammoniumcadmiumphosphat zeigt bei 105facher Vergrößerung zackig begrenzte flache Blättchen und Stäbchen, die oft eine wahre Länge von 0,2 mm und noch darüber erreichen.

Durch einen Versuch, der ähnlich wie der am Schluß von Abschnitt I beschriebene ausgeführt wurde, konnte gezeigt werden, daß selbst 10% vom Cadmiumgehalt an Silber in der Lösung die Richtigkeit der Cadmiumbestimmung nicht beeinträchtigen. Sonst dürfen auch hier nur Alkalimetalle, aber nicht irgend größere Mengen von Ammoniumsalzen, in der Cadmiumlösung vorhanden sein.

III. Versuche zur titrimetrischen Bestimmung des Magnesiums-Ions durch Fällung als $NH_4MgPO_4 \cdot 6\,H_2O$.

Für die Versuche wurde eine 0,1 m Lösung von reinstem Magnesiumchlorid benutzt; der gewichtsanalytisch festgestellte Gehalt war 26,1 mg Mg in 10,00 ml. Die unter I angegebene Diammoniumhydrogenphosphatlösung wurde auch hier gebraucht. Auch sonst wurde nach der unter I gegebenen, bewährten Vorschrift, nur in viel mehr freies Ammoniak enthaltender Lösung gearbeitet. Da 10,00 ml der Phosphatlösung nach Gewichtsanalyse 99,2 mg H_3PO_4 enthalten, die 24,6 mg Magnesium entsprechen, müßten demnach für je 10,00 ml Phosphatlösung 9,43 ml der benutzten Magnesiumlösung verbraucht werden.

Es wurde eine Reihe Titrationsversuche mit je 10,00 ml Phosphatlösung unter Zusatz von je 2 ml 25%iger Ammoniumacetatlösung und 2 ml 23%iger Ammoniaklösung ausgeführt; da durch das Arbeiten in 50° warmer Lösung während der Titration Ammoniak verlorenging, wurde gelegentlich solches nachgegeben. Bis zu einem Verbrauch von etwa 8 ml Magnesiumlösung verlief die Titration normal, wenn auch das Absetzen langsamer als bei Mangan und Cadmium erfolgte. Dann wurden die Trübungswolken verhältnismäßig recht schwach und durchscheinend und nach Zugabe von

etwa 9,1 ml Magnesiumlösung hörten sie ganz auf. Wurde dann sofort vom Niederschlag klar abgesaugt, so gab das Filtrat sowohl mit Magnesium- als auch mit Phosphatlösung noch leichte, aber deutliche Niederschläge. Die Reaktion zwischen Magnesium- und Phosphatlösung verläuft also, wie ja auch sonst längst bekannt, bei Anwendung nur der theoretischen Mengen der beiden Reaktionsteilnehmer während kürzerer Zeit, wie sie für Titrationen üblich ist, unvollständig. Gleiches wurde auch festgestellt, wenn die Phosphatlösung zur Magnesiumlösung zugegeben wurde. Theoretisch sollten für 10,00 ml Magnesiumlösung 10,63 ml Phosphatlösung nötig sein, aber schon nach 10,1 ml Verbrauch waren keine Trübungen mehr durch zufließende Phosphatlösung festzustellen und auch hier gab das klare Filtrat sowohl mit Magnesium- als auch mit Phosphatlösung wieder Trübungen. Eine exakte Bestimmung des Magnesiums durch direkte „Phosphattitration" scheint demnach nicht möglich zu sein.

Durch eine Abänderung dieses Verfahrens lassen sich aber, wie bereits feststeht, nicht nur Magnesium-, sondern noch eine große Reihe weiterer Metall-Ionen, auch solche, für die bisher kein Titrationsverfahren bekannt ist, rasch und genau bestimmen. Ich hoffe, darüber noch berichten zu können.

Über eine Methode zur Bestimmung von asymmetrischen Trinitroverbindungen im Rohtritol und gereinigten Tritol auf colorimetrischem Wege.

Von

Dr. G. Halfter.

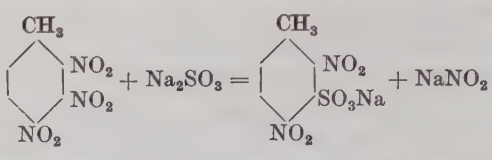
[Eingegangen am 4. September 1944.]

Die Feststellung der Menge an asymmetrischen Trinitroverbindungen im Tritol (Trinitrotoluol) hat insofern eine Bedeutung, als man dadurch in der Lage ist, den Prozeß der Reinigung des Tritols durch Natriumsulfit besser kontrollieren zu können, da man bei diesem Vorgang die asymmetrischen Trinitroverbindungen entfernen will. Um diesen Prozeß besser nachprüfen zu können, ist eine rasche Bestimmung dieser Stoffe wünschenswert. Nach H. Muraour[1] bestimmt man sie, indem man das Tritol mit wäßriger Natriumsulfitlösung behandelt und nach einer gewissen Einwirkungsdauer die verbrauchte Menge an Sulfit durch Titration ermittelt. Nach Untersuchungen von Ph. Naoúm und A. Berthmann[2] liefert diese Methode aber wenig verläßliche Werte, da auch α-Tritol dabei angegriffen wird. Um diese Bestimmungsmethode brauchbarer zu gestalten, mußten daher Bedingungen gefunden werden, unter denen das α-Tritol nicht mit dem Natriumsulfit reagiert. Außerdem schien es uns zweckmäßiger zu sein, nicht den Verbrauch

[1] Bull. Soc. chim. France [4] **35**, 367, 376 (1924).

[2] J. D'Ans, Ergänzungswerk zu Berl-Lunge: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden. 3. Teil, S. 84 (1940).

an Sulfit zu bestimmen, sondern die Menge an gebildetem Natriumnitrit zu ermitteln, die bei der Umsetzung mit asymmetrischen Trinitroverbindungen gebildet wird. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung (MURAOUR, a. a. O.):



Zur Bestimmung von Nitrit gibt es eine große Anzahl colorimetrischer Methoden. Wir wählten für diese Bestimmung die Reaktion mit Sulfanilsäure und α-Naphthylamin in essigsaurer Lösung [L. ILOSVAY][1]. Nach Untersuchungen von P. DE BEULE[2] enthält Rohtrinitrotoluol etwa 2,7% γ- und 1,4% β-Trinitrotoluol, daneben noch andere isomere Verbindungen in kleineren Mengen sowie Dinitrotoluole.

G. HALFTER und H. WINKLER[3] konnten durch eine colorimetrische Methode (Zugabe von Natriumsulfit zur acetonischen Lösung) feststellen, daß im Rohtritol etwa 90% α-Trinitrotoluol enthalten sind. Dabei ergab sich eine deutliche Abhängigkeit des Erstarrungspunktes des Rohtritols von dem Gehalt an α-Tritol insofern, als mit steigendem Gehalt von α-Tritol auch der Erstarrungspunkt stieg. Da es uns in der Hauptsache darauf ankam, im Rohtritol den Gehalt an asymmetrischen Trinitroverbindungen zu bestimmen, durfte dieser Überschuß an α-Tritol die Farbreaktion nicht störend beeinflussen. Bei den folgenden Versuchsbedingungen waren diese Voraussetzungen gegeben: Es wurden 0,333 g von der Substanz (Rohtritol bzw. gereinigtes Tritol) eingewogen und in 100 ml Aceton gelöst; von dieser Lösung wurden 30 ml (= 100 mg Substanz) in einen Meßzylinder mit eingeschliffenem Stopfen einpipettiert und mit 30 ml Wasser verdünnt. Dann wurden je 10 ml essigsaurer Lösungen von Sulfanilsäure und α-Naphthylamin mit 20 ml einer 0,9%igen wäßrigen Lösung von Natriumsulfit vermischt; damit wurde der Meßzylinder auf 100 ml aufgefüllt. Zur Herstellung der Sulfanilsäurelösung wurden 1,6 g dieses Stoffes in 375 ml Wasser durch Erwärmen gelöst und 125 ml Eisessig zugefügt. Die α-Naphthylaminlösung wurde folgendermaßen bereitet: Es wurden 0,25 g α-Naphthylamin in 100 ml Wasser gegeben; man kochte 5 Min., filtrierte dann durch Watte, versetzte mit 125 ml Eisessig und füllte mit Wasser auf 500 ml auf. Nach dem Zusammengießen wurden die Meßzylinder umgeschüttelt und 2 Stdn. in ein Wasserbad von 40°C gestellt, dann herausgenommen und 10 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde im Colorimeter mit einer Vergleichslösung der Prozentgehalt an asymmetrischen Tritolen ermittelt. Zur erhöhten Ablesegenauigkeit emp-

[1] Bull. Soc. chim. Paris [3] **2**, 388 (1889).
[2] Bull. Soc. chim. Belg. **42**, 27 (1933).
[3] Die Chemie **57**, 124 (1944).

fiehlt es sich, ein grünes Farbfilter vorzuschalten und größere Schichthöhen zu verwenden. Die Vergleichslösung enthielt γ- und β-Trinitrotoluol im Verhältnis 2 : 1 (z. B. 6 mg γ- und 3 mg β-Tritol), da diese Stoffe im Rohtritol in dem oben genannten Verhältnis vorkommen sollen. Die Lösung wurde zur gleichen Zeit angesetzt und ebenso behandelt wie die Versuchslösung. Es mußte zunächst für diese Farbreaktion geprüft werden, inwieweit das Beersche Gesetz Gültigkeit besitzt. Dazu wurden Reihen von 3 bis 15 mg γ- + β-Tritol (2:1) angesetzt; dann wurde das Verhältnis der Schichthöhen für diese Konzentrationen bestimmt. Es ergab sich, daß innerhalb dieser Grenzen das obengenannte Gesetz erfüllt wird. In Modellversuchen mit und ohne Zusatz von α-Tritol ergab sich im Colorimeter kein meßbarer Unterschied; das heißt, die Menge α-Tritol (90 mg) war ohne Einfluß auf die Farbintensität. Auch Dinitrotoluole (1, 2, 4 und 1, 2, 6) waren trotz hoher Konzentration ohne Einfluß auf die Farbtiefe und den Farbton.

Die Versuche mit gleichen Mengen an α- und β-Trinitrotoluol zeigten, daß innerhalb der angegebenen Zeit das Verhältnis der Farbtiefen wie etwa 3:1 war, d. h. γ-Tritol verursachte bei gleicher Menge eine fast dreimal so große Farbintensität wie das β-Isomere. Um nun das Ansetzen der Vergleichslösung einfacher zu gestalten, wurde an Stelle von β- und γ-Tritol nur γ-Tritol verwendet, und zwar wurde davon soviel zugefügt, daß aus dieser Menge die Farbtiefe der beiden Isomeren im Verhältnis 2:1 resultiert. 2,3 mg γ-Tritol ergaben dieselbe Farbtiefe wie 2 mg γ- und 1 mg β-Tritol zusammen. Wenn das Verhältnis der asymmetrischen Tritole ein anderes ist als 2 : 1, werden die Resultate aus dem oben genannten Grund unsicher.

Im folgenden sind nach der oben beschriebenen Methode einige Bestimmungen an Rohtritolen und an gereinigten Tritolen angeführt, die zeigen sollen, inwieweit man durch diese Arbeitsweise einen Einblick bekommt, in welchem Maße die Gegenwart der asymmetrischen Bestandteile die Reinheit des Tritols beeinflußt.

Tabelle 1.

Nr.	Art der Substanz	Erstarrungspunkt °C	%-Gehalt von asymmetrischen Trinitroverbindungen %
1	Rohtritol	75,50	6,2
2	Abfalltritol	66,50	19,5
3	Tritol (sulfitiert)	80,15	1,35
4	„ „	80,33	0,90
5	„ „	80,40	0,80
6	„ „	80,52	0,60
7	„ „	80,68	0,40

Wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Erstarrungspunkt und dem Gehalt an asymmetrischen Verbindungen im Tritol insofern erkennbar, als mit steigendem Erstarrungspunkt der Gehalt an asymmetrischen Bestandteilen abnimmt. Dadurch wird es möglich sein, den Vorgang der Sulfitreinigung von Rohtritol besser verfolgen zu können.

Beitrag zur Bestimmung oxydischer Einschlüsse im Stahl.

Von

Herbert Henkel.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Ruhrstahl A.G., Gußstahlwerk Witten.

[Eingegangen am 18. März 1946.]

Zur Bestimmung oxydischer Einschlüsse in Stählen ist eine Anzahl prinzipiell verschiedener Methoden vorgeschlagen worden. Bei allen kommen die analytischen Schwierigkeiten derartiger Bestimmungen zum Ausdruck. Gesamtsauerstoffgehalte werden ermittelt nach dem Wasserstoffreduktionsverfahren [1]*, dem Heißextraktionsverfahren [2], dem Aluminiumreduktions- und Diffusionsverfahren [3]. Besonders wertvoll sind die Methoden, die auch eine Aussage über die chemische Bindung des Sauerstoffs gestatten. Hier sind zu nennen: die Halogenaufschlußverfahren [4], die Säuremethoden [5], das Quecksilberchloridverfahren [6] und die elektrolytischen Verfahren [7]. Die meisten dieser Arbeitsweisen eignen sich nur zur Bestimmung der chemisch verhältnismäßig beständigen Einschlüsse: Kieselsäure und Tonerde. Die Möglichkeit, auch die Schwermetalloxyde FeO und MnO nach dem Chlor- oder Jodverfahren sicher zu bestimmen, ist fraglich und umstritten. Die Bestimmung gelingt jedoch mit einiger Sicherheit für viele Stahltypen nach dem Quecksilberchloridverfahren und vor allem mit Hilfe der modernen elektrolytischen Verfahren [8]. In den letzten Jahren ist in deutschen Eisenhüttenlaboratorien besonders nach dem von P. Klinger und W. Koch vorgeschlagenen elektrolytischen Verfahren [8] gearbeitet worden. Bei dieser elektrolytischen Methode werden die metallischen Bestandteile einer prismatischen Stahlprobe mit Hilfe des elektrischen Stromes bei strömender neutraler Elektrolytflüssigkeit anodisch aufgelöst. Die nichtmetallischen Einschlüsse, in erster Linie SiO_2, Al_2O_3, FeO, MnO sowie Carbide, Sulfide, Nitride, metallisches Kupfer u. a., bleiben ungelöst zurück und werden getrennt und aufgearbeitet. Für eine vollständige Rückstandsanalyse sind zwei Isolierungen notwendig. Im ersten Isolierungsrückstand werden, nach Abtrennung der Carbide, Sulfide und Nitride durch 10%ige Kupferbromidlösung, SiO_2, Al_2O_3, FeO und chemisch gebundenes MnO bestimmt. Aus dem zweiten Rückstand wird freies MnO mit Glykokoll gelöst und im Ungelösten können FeS und MnS bestimmt werden. Die quantitative Bestimmung der abgetrennten Oxyde erfolgt photometrisch. Das

* Das Literaturverzeichnis befindet sich am Schluß der Abhandlung S. 41.

Silicium wird durch die Silicomolybdatreaktion ermittelt, Aluminium mit Eriochromcyanin, Eisen mit Rhodansalzen und Mangan als Permangansäure. In der Praxis ergeben sich bei obiger Arbeitsweise sehr oft größere Schwierigkeiten. Es werden z. B. manchmal sehr hohe und stark differierende FeO-Werte erhalten, die sicher falsch sind. Es treten auch oft Schwierigkeiten bei der Isolierung und Trennung auf. So ist z. B. die photometrische Si-Bestimmung nicht immer sicher. Oft verstopft sich das Filter des strömenden Elektrolyten schnell und es tritt dadurch im Laufe der Elektrolyse ein bedenkliches Absinken des p_H-Wertes ein oder die Konsistenz des erhaltenen Rückstandes ist durch Carbide derartig „schmierig", daß eine Aufarbeitung unmöglich ist. Diese Schwierigkeiten lassen sich aber wenigstens zum Teil beheben. Wir haben in Anlehnung an das Klinger-Kochsche Verfahren eine größere Anzahl Rückstandsbestimmungen ausgeführt und brauchbare und übereinstimmende Werte erhalten. Wir wollen nachstehend unsere Ergebnisse und Erfahrungen sowie die bei der Analyse angewendeten Kunstgriffe und Abänderungen bekanntgeben.

Die Isolierung. Die Isolierung der Einschlüsse erfolgt mit der Klinger-Kochschen Apparatur, deren Arbeitsweise in der Originalarbeit [8] nachgelesen werden kann. Die Konzentration des Anolyten kann zugunsten des teuren Kaliumjodids dadurch verändert werden, daß man die Jodidmenge senkt und gleichzeitig die Bromidmenge erhöht, ohne daß bei der Elektrolyse eine Gasentwicklung an den Elektroden beobachtet wird. Die Stahlproben haben ein Gewicht von ca. 60 bis 80 g. Die Elektrolyse wird bei max. 0,8 Ampère durchgeführt und kann beendet werden, wenn der Stia-Zähler mindestens 20 Ampèrestunden anzeigt. Zur Erzielung einer größeren Einwage haben wir die Elektrolyse ca. 25–30 Stunden laufen lassen. Die elektrolytisch gelöste Stahlmenge deckt sich praktisch mit dem für Eisen zu erwartenden theoretischen Wert und beträgt, da bekanntlich nach Faraday für ein Grammäquivalent 96494 Coulomb erforderlich sind, für die Ampèrestunde 1,042 g Eisen.

Eine einfache p_H-Kontrolle kann zu jeder Zeit während der Elektrolyse mit dem Foliencolorimeter nach Wulff durchgeführt werden. Es werden einige Milliliter des tropfenden Anolyten aufgefangen und die entstehende Färbung der eingetauchten Folie mit zum Wulffschen Apparat gelieferten Standardfärbungen oder selbsthergestellten Standardlösungen verglichen. Wir haben als Standardlösungen Phosphatpuffer nach Sörensen benutzt. Eine 1/15 molare Lösung von sekundärem Natriumphosphat (11,867 g/Liter H_2O) wird mit einer 1/15 molaren Lösung von primärem Kaliumphosphat (9,073 g/Liter H_2O) nach dem in Tabelle 1 (S. 28) angeführten Schema zusammengegeben.

Bei der Isolierung von Einschlüssen sind prinzipiell zwei Fehlermöglichkeiten gegeben.

1. Die zum Aufschluß gewählten chemischen Bedingungen sind zu stark und greifen neben dem Probenmaterial auch die feinverteilten Einschlüsse an.

Tabelle 1.

p_H	6,0	6,4	6,6	6,7	6,8	6,9	7,0	7,1	7.2
ml Na-phosphat	12	26	36	42	48	56	62	68	72
ml K-phosphat	88	74	64	58	52	44	38	32	28

2. Die zum Aufschluß gewählten chemischen Bedingungen sind zu milde und lassen noch größere Mengen unerwünschter Verbindungen, z. B. Carbide, neben den Einschlüssen zurück.

Die erste Fehlermöglichkeit kann hier nicht auftreten. Die dauernde Überwachung des p_H-Wertes nach oben angeführter Methode hat ergeben, daß der p_H-Wert bei allen unseren Untersuchungen während der gesamten Isolierungsdauer zwischen den Werten 6,8–7,0 schwankte. Lediglich in wenigen Einzelfällen, bei denen sich der Durchfluß der Elektrodenflüssigkeit im Laufe der Elektrolyse etwas verlängsamt hatte, ist der p_H-Wert bei Ende der Isolierung auf 6,7 gesunken. Dagegen dürfte die anfangs erwähnten mangelhaften FeO-Werte auf die zweite Fehlermöglichkeit zurückzuführen sein. Die Menge der nach der Isolierung bei den Einschlüssen zurückbleibenden Eisenverbindungen, vor allem an Carbiden, ist so groß, daß die vorgesehene Behandlung mit Kupferbromid nicht ausreicht, um alle Carbide zu zerstören. Die noch zurückbleibende Menge an Eisencarbid täuscht bei der späteren Aufarbeitung einen zu hohen Eisenoxydulwert vor. Das gesamte nach der Kupferbromidtrennung gefundene Eisen muß nämlich dem FeO zugeschrieben werden, und das Fehlresultat ist damit gegeben.

Die Entfernung der Carbide. Die günstigsten Bedingungen für eine restlose Entfernung der Carbide liegen natürlich dann vor, wenn man bereits die Carbidmenge, die nach der Isolierung mit den nichtmetallischen Einschlüssen zurückbleibt, auf ein Minimum herabdrücken kann. Zu diesem Zweck haben wir die Carbide vor der Elektrolyse durch eine geeignete Wärmebehandlung des Probestückes in Lösung gebracht. Es hat sich gezeigt, daß eine sorgfältige Härtung Voraussetzung ist für das Gelingen der Einschlußbestimmung. Viele der anfangs geschilderten Schwierigkeiten treten bei der Verwendung gehärteter Proben nicht auf. Die Rückstände lassen sich bei Beendigung der Elektrolyse stets leicht vom unzersetzten Reststahlstück lösen und niemals ist bei guter Durchhärtung eine schwer aufzuarbeitende „schmierige" Konsistenz beobachtet worden. Ein langsames Fließen des strömenden Elektrolyten infolge Verstopfung des Cellafilters ist äußerst selten und tritt auch dann nur gegen Ende der Elektrolyse auf. Wie die bereits geschilderten p_H-Messungen in diesen seltenen Fällen gezeigt haben, läuft der Anolyt auch dann immer noch so schnell, daß ein die Rückstände gefährdender Säuregrad nicht auftritt. Vor allem aber sind die erhaltenen FeO-Werte einwandfrei, da die geringe Menge der jetzt zurückbleibenden Carbide erfolgreich mit der vorgesehenen Kupferbromidbehandlung vom

FeO getrennt werden kann. Die von anderen Autoren [9] bei der Elektrolyse gehärteter Stähle beobachteten neuen Schwierigkeiten infolge Bildung zusammenhängender Krusten, die sich nicht oder nur sehr schwer vom Probenstück lösen, sind bei unserer Arbeitsweise nicht aufgetreten. Der Angriff erfolgte bei unseren Proben, die allerdings während der ganzen Elektrolyse durch ein Uhrwerk gedreht wurden, stets gleichmäßig. Ab und zu wurde zwar ein lamellenartiger Angriff nach Art der Widmannstättenschen Figuren beobachtet. Aber auch diese Proben ließen sich stets glatt untersuchen.

Man muß sich darüber klar sein, daß unsere Wärmebehandlung nur die Carbide in Lösung bringen, dagegen nicht wie in der Praxis dem Stahl auch irgendwelche technologischen Eigenschaften verleihen soll. Es ist daher nicht verwunderlich, wenn hier bei gewissen Stahltypen unsere Härtung hinsichtlich Abschrecktemperatur und Arbeitsmethodik von der in der Praxis für diesen Stahl gebräuchlichen Arbeitsweise abweicht. Härterisse z. B. sind hier bedeutungslos. Ölhärtungen haben sich als sehr unbrauchbar erwiesen, auch bei Stählen, bei denen sonst eine Ölhärtung üblich ist. Um Verzunderungen zu vermeiden, haben wir versucht, die Proben in Salzbädern zu härten. Auch bei dieser Art der Härtung sind noch verhältnismäßig viel Carbide mit den Einschlüssen zurückgeblieben, die eine Aufarbeitung wesentlich erschwerten. Zu Anfang unserer Untersuchungen haben wir mit Erfolg in Wasser gehärtet. Später hat sich gezeigt, daß Salzwasser noch brauchbarer ist. Die Abschrecktemperatur lag im Gebiet der festen Lösung, etwa 100–150° über der Linie G-O-S des Eisen-Kohlenstoff-Diagramms. Die bei den einzelnen Stählen angewandten Temperaturen sind in untenstehender Tabelle 8 (S. 34) mit den Analysenresultaten aufgeführt.

Zwei Sonderfälle sollen noch erörtert werden. Stähle mit schwerer löslichen Carbiden (Vanadincarbid) von der ungefähren Zusammensetzung: 0,90% C, 1,60% Cr, 0,15% V erforderten nachstehende Sonderbehandlung, um alle Carbide auszuschalten. Die Probe wird eine Viertelstunde auf 1100° gehalten. Dann läßt man im Ofen auf ca. 900° abkühlen und löscht von dieser Temperatur in Salzwasser ab. Es könnte hier angeführt werden, daß eine Abtrennung des Vanadiumcarbids nicht notwendig sei, da es zur fehlerfreien Bestimmung des FeO nur auf die restlose Entfernung der Eisencarbide ankomme. Dies ist zwar richtig, aber die Anwesenheit großer Mengen an verhältnismäßig stabilen Vanadiumcarbiden erschwert die bei der Aufarbeitung notwendigen Aufschlüsse sehr. Außerdem macht die starke Eigenfarbe der Vanadate, die sich außerdem noch bei sehr kleinen Änderungen der Säurekonzentration ganz erheblich verändert, eine photometrische Bestimmung der Einschlüsse unmöglich oder aber es müßte ein weiterer erschwerender Trennungsgang eingeschaltet werden, für den die vorliegenden Mengenverhältnisse außerordentlich ungünstig sind.

Zum Schluß müssen noch die Einsatzstähle betrachtet werden. Da diese Stähle nicht ohne weiteres härtbar sind, kann obiger Kunstgriff nicht an-

gewandt werden. Hier ist allerdings der Kohlenstoffgehalt niedrig und damit die Carbidmenge klein. Wir haben daher versucht, diese Stähle nach KRUPP ohne jegliche vorbereitende Wärmebehandlung zu untersuchen. Trotz des niedrigen Carbidgehaltes sind auch hier die fehlerhaften, stark differierenden FeO-Werte aufgetreten. Es wurde dann versucht, die Stähle im Einsatz zu härten. Die Proben wurden 12 Stunden in einer Mischung von Holzkohle und Bariumcarbonat erhitzt und zeigten eine genügend tief aufgekohlte Randzone. Bei mehrfachen Versuchen wurden jetzt stark schwankende Werte bei allen Oxyden, vor allem auch bei Tonerde und Kieselsäure, beobachtet. Die Ursache ist unbekannt. Zusammenfassend muß also gesagt werden, daß nur bei härtbaren Stählen die Carbide erfolgreich abgetrennt werden können und daher nur diese nach unserer Methode untersucht werden können.

Die Entfernung weiterer störender Verbindungen. Es soll noch die Frage untersucht werden, ob außer den Carbiden auch noch andere Verbindungen die einwandfreie Einschlußbestimmung, besonders die FeO-Bestimmung, gefährden können. Durch den KLINGER-KOCHschen Vorschlag der strömenden Elektrolytflüssigkeit aus Natriumcitrat ist die Abscheidung von Eisenhydroxyd und anderer Eisensalze, die sich sekundär während der Isolierung bilden könnten und bei den älteren elektrolytischen Verfahren auch öfters aufgetreten sind, nicht mehr möglich. Es bleibt also nur noch das Verhalten derjenigen Verbindungen zu untersuchen, die bereits in der Probe vorhanden sind, wie die Nitride, Sulfide und Phosphide. Der Weg des Stickstoffs bei unseren anodischen Auflösungen des Stahles ist in moderneren Arbeiten von H. KEMPF und K. ABRESCH [10]eingehend untersucht worden. Es wird hier gezeigt, daß der Stickstoff in einer elektrolytisch löslichen und einer elektrolytisch unlöslichen Form vorkommt. Die Menge des elektrolytisch unlöslichen Stickstoffs, d. h. die Menge der Nitride, die mit den oxydischen Einschlüssen zurückbleibt, ist abhängig von der Vorgeschichte der Probe. Durch Anlassen bei Temperaturen unterhalb 700° lassen sich zahlreiche Nitride, vor allem die des Siliciums und Chroms, quantitativ in eine elektrolytisch unlösliche Form überführen. Durch Abschrecken von Temperaturen oberhalb 700° werden die Nitride in der Grundmasse gelöst und damit elektrolytisch löslich. Der zur Unterdrückung größerer Carbidabscheidungen vorgeschlagene Kunstgriff erweist sich also auch als günstig zur Vermeidung von Störungen durch Nitride.

Die Sulfide (FeS und MnS) treten quantitativ bei den isolierten Einschlüssen auf. Ihre Entfernung gelingt durch die KLINGER-KOCHsche Behandlung mit Kupferbromid. Schwefel ist nach der Kupferbromidumsetzung nicht mehr nachzuweisen.

Phosphide haben wir in den Elektrolysenrückständen nicht beobachtet. Wir haben allerdings meistens Elektrostähle untersucht. Die wenigen untersuchten Siemens-Martinstähle hatten alle einen Phosphorgehalt unterhalb

0,040% P. Bei höheren Phosphorgehalten sollen nach Kippe und Meyer [7] Störungen auftreten. Nach der Erörterung über die Entfernung unerwünschter und störender Verbindungen sollen nunmehr die Besonderheiten bei der Bestimmung der einzelnen Einschlußtypen gebracht werden.

Die Kieselsäure. Für eine richtige Bestimmung der Kieselsäure ist es notwendig, daß die aus dem im Stahl enthaltenen Silicid entstandene kolloidale Kieselsäure von der Einschlußkieselsäure getrennt werden kann. Hierzu wird die Tatsache benutzt, daß kolloidale Kieselsäure in Alkalien und in schwachen Säuren vollständig löslich ist, während geglühte Kieselsäure, also hier die Einschlußkieselsäure, in diesen Reagenzien unlöslich ist. Von Klinger-Koch ist hierfür 10%ige Sodalösung vorgeschlagen worden. In einigen Fällen, besonders wenn höher siliciumhaltige Stähle untersucht werden, wird die kolloidale Kieselsäure hartnäckig festgehalten. Wir haben dann eine warme Sodalösung von ca. 35–40° benutzt. Um durch diese notwendige intensive Sodawäsche die anderen Einschlüsse, vor allem die Tonerde, nicht zu gefährden, haben wir die Kieselsäurebestimmung bei der zweiten Isolierung (Glykokollumsetzung), die zur Bestimmung des ungebundenen MnO dient, mit ausgeführt. Es kommt noch hinzu, daß die für die Umsetzung I benutzte Kupferbromidlösung sehr oft größere Mengen SiO_2 enthält. Näheres findet sich in der unten angegebenen genauen Arbeitsvorschrift.

Die von Klinger-Koch vorgeschlagene photometrische Siliciumbestimmung mit Hilfe der Silicomolybdatreaktion hat sich als unsicher erwiesen. Wir haben daher eine neue Bestimmungsmethode entwickelt, indem wir versucht haben, die von K. L. Weiss [11] vorgeschlagene Gelatinemethode zur Ermittlung des legierten Siliciums, auf die hier vorliegenden Verhältnisse zu übertragen. Beim Weissschen Verfahren wird bekanntlich die als Kolloid in Lösung befindliche Kieselsäure durch Gelatine ausgeflockt. Notwendig für das Gelingen der Ausflockung ist die Anwesenheit größerer Mengen an Schwermetallchloriden bzw. größerer Mengen an Chlor-Ionen. Wir sind uns von vornherein darüber klar gewesen und haben dies auch durch das Experiment bestätigen können, daß die von Weiss vorgeschlagene Arbeitsweise und die angegebenen Konzentrationen hier zu keinem Erfolg führen können, da die Kieselsäuremengen hier relativ sehr klein sind und größere Mengen an Metallchloriden natürlich fehlen. Das Ergebnis zahlreicher Versuche ist nachstehendes sehr brauchbare und einfache Verfahren. Der Sodaaufschluß des kieselsäurehaltigen Rückstandes wird in eine Platinschale gegeben und mit wenig Wasser aufgenommen. Nach Zugabe von 20 ml Salzsäure (D = 1,08) wird eingeengt. Das Konzentrat wird mit 50 ml konzentrierter Salzsäure aufgenommen, etwa 15 Min. durchgekocht, weitere 20 ml konzentrierter Salzsäure zugegeben, mit 10 ml Gelatinelösung versetzt und nach ½stündigem Stehen in ein Becherglas mit Wasser geschüttet und filtriert. Das Filter wird 1–2mal mit dest. Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, gewaschen, darauf mit reinem warmen dest. Wasser.

Der Niederschlag wird bei 800–900° verascht. Die erhaltene Auswage ist reine Kieselsäure. Die Brauchbarkeit dieses Verfahrens wurde an reinem Quarzsand der Fa. MERCK geprüft. Die Resultate finden sich in Tabelle 2.

Da die Kieselsäure zu den verhältnismäßig beständigen Einschlüssen gehört, kann man sie allein schon durch ein einfaches Säure-Aufschlußverfahren isolieren. Die andern Oxyde, vor allem Eisen- und Manganoxyde, gehen dabei natürlich verloren. Schon die SiO_2-Resultate der älteren elektrolytischen Verfahren stimmen mit diesen Säuremethoden gut überein, vgl. z. B. KIPPE und MEYER [7]. Wir haben gelegentlich bei höher siliciumhaltigen Stählen (ca. 1,20% Si) die SiO_2-Bestimmung parallel auch nach dem Säure-Aufschlußverfahren mit gutem Erfolg ausgeführt. Es wurde hierbei festgestellt, daß sich eine Trennung von Schlackenkieselsäure und kolloidaler Kieselsäure auch sehr gut, in Anlehnung an eine amerikanische Vorschrift zur Untersuchung von Roheisen [12], mit einer kombinierten Natriumkarbonat- und Natriumcitratlösung durchführen läßt.

Die Tonerde. Das Aluminium der Tonerde wird photometrisch mit Eriochromcyanin bestimmt. Als Vergleichslösung dient aber nicht Wasser sondern eine Lösung der zum Aufschluß benutzten Soda. Vor Beginn der Untersuchung wird die Eigenfarbe der Lösung gemessen.

Meistens ist die Untersuchungslösung farblos, d. h. die Extinktion gleich Null. In einigen Fällen haben wir eine schwache Gelbfärbung, die einigen Zehntel Milligramm Chromat entsprach, festgestellt. Man setzt dann der Vergleichslösung eine entsprechende Menge einer eingestellten Chromatlösung zu, so daß Untersuchungs- und Vergleichlösung optisch gleichwertig sind. Bei jeder Untersuchungsserie wird eine Testlösung, die 100 γ Al enthält, mit ausgemessen. Bei der Untersuchung von Stählen mit höherem Siliciumgehalt ist besondere Vorsicht beim Aufschluß nötig, da dann oft

Tabelle 2.

Quarzsand gegeben — mg	Quarzsand gefunden — mg	berechnet auf eine Stahleinwaage von 25 g: gegeben — % SiO_2	berechnet auf eine Stahleinwaage von 25 g: gefunden — % SiO_2
1,2	1,0	0,004⁸	0,004⁰
1,5	1,6	0,006⁰	0,006⁴
2,2	1,9	0,008⁸	0,007⁶
3,5	3,5	0,014⁰	0,014⁰
3,7	3,5	0,014⁸	0,014⁰
5,0	4,8	0,020⁰	0,019²

Tabelle 3.

γAl	Extinktion bei d = 5 mm	γAl_2O_3
10	0,102	18,8
30	0,304	56,5
50	0,504	94,2
80	0,792	150,8
100	0,966	188,5
130	1,202	245,0
150	1,341	282,7

größere Mengen Tonerde unaufgeschlossen zurückbleiben. Wir haben bei der Untersuchung von Stählen mit ca. 1,20% Si öfter den Aufschluß wiederholen müssen. Bei der photometrischen Al-Bestimmung treten besondere Schwierigkeiten nicht auf. Wir haben unsere Messungen mit dem Polarisationsphotometer „Polaphot" der Firma ZEISS ausgeführt. Einige Daten

unserer Eichkurve, die bei jeder neuen Farbstofflieferung zu kontrollieren sind, finden sich in Tabelle 3.

Die Angaben in Tabelle 3 sind Durchschnittswerte, die mit folgenden Aluminiumverbindungen erhalten wurden: Kali- und Ammoniumalaun, Aluminiumsulfat und Tonerde.

Die Schwermetalloxyde. Die Bestimmung der einmal isolierten und richtig abgetrennten Schwermetalloxyde FeO und MnO bietet keine besonderen Schwierigkeiten mehr und erfolgt nach allgemein bekannten Methoden. Daten unserer Eichkurven für die photometrische Eisenbestimmung mit Rhodansalzen und die Manganbestimmung als Permangansäure sind in Tabelle 4–7 zusammengestellt.

Tabelle 4.

mg Fe	Extinktion bei d = 50 mm	mg FeO
0,01	0,167	0,013
0,03	0,246	0,039
0,05	0,327	0,064
0,07	0,418	0,090
0,09	0,539	0,116
0,12	0,656	0,154

Tabelle 5.

mg Fe	Extinktion bei d = 10 mm	mg FeO
0,1	0,141	0,13
0,3	0,341	0,39
0,5	0,564	0,64
0,8	0,881	1,03
1,0	1,095	1,29
1,2	1,318	1,54
1,5	1,662	1,93
1,8	1,981	2,32

Tabelle 6.

mg Mn	Extinktion bei d = 50 mm	mg MnO
0,01	0,104	0,013
0,03	0,142	0,039
0,05	0,191	0,065
0,07	0,220	0,090
0,10	0,288	0,129
0,12	0,337	0,155
0,16	0,409	0,207
0,18	0,447	0,232
0,20	0,489	0,258

Tabelle 7.

mg Mn	Extinktion bei d = 20 mm	mg MnO
0,1	0,098	0,13
0,3	0,256	0,39
0,5	0,421	0,65
0,7	0,572	0,90
1,0	0,806	1,29
1,3	1,037	1,68
1,6	1,250	2,07
2,0	1,614	2,58
2,3	1,840	2,97
2,6	2,077	3,36
3,0	2,399	3,87

Das Kernproblem aller Rückstandsbestimmungen ist vielmehr die einwandfreie Isolierung der Schwermetalloxyde aus der metallischen Grundmasse und die Abtrennung von allen Begleitern an Eisen- bzw. Manganverbindungen. Handelt es sich doch beispielsweise bei einem FeO-Gehalt von 0,010% des Stahles um eine FeO-Bestimmung neben der 10000fachen Menge an Eisen. Dazu kommen dann noch die Schwierigkeiten durch Carbide und

andere störende Begleitverbindungen. Allen diesen Problemen ist der ganze erste Hauptteil dieser Arbeit gewidmet.

Hier soll nur noch eine interessante Beobachtung erwähnt werden. Bei einigen wenigen Untersuchungen ist bei der Aufarbeitung der isolierten Rückstände eine feine Rosatrübung aufgetreten, die nur von dichtesten Cellafiltern zurückgehalten wird. Nach der Filtration erwies sich der mengenmäßig sehr kleine Rückstand als eisenhaltig. Sein Beitrag zu den Gesamteinschlüssen dürfte auf FeO umgerechnet höchstens 0,001–0,002% FeO ausmachen. Seine außerordentlich beachtenswerte Feinheit läßt den Schluß zu, daß diese Fe-Verbindung alle anderen Einschlüsse an Feinheit der Verteilung im ursprünglichen Stahlgefüge noch weit übertreffen muß. Wir haben in diesen Fällen das dichte Cellafilter getrocknet und später mit der Hauptmenge der Rückstände zusammen verascht und aufgearbeitet (vgl. Arbeitsvorschrift).

Tabelle 8. *Analysenresultate.*

Nr.	C %	Mn %	Si %	P %	S %	Cu %	Cr %	Mo %	V %	Abschreck-temperatur °C	SiO_2 %	Al_2O_3 %	FeO %	MnO %
1	0,43	0,96	0,30	0,030	0,020					900	0,016	0,003	0,005	0,009
2	0,50	1,15	0,30	0,017	0,019		0,09			900	0,007	0,006	0,011	0,007[5]
3	0,70	0,64	0,32	0,017	0,019	0,14				850	0,015	0,003	0,004	0,012
4	0,43	0,63	0,33	0,030	0,030					900	0,010	0,004[5]	0,007	0,011
5	0,45	0,61	0,33	0,012	0,020					900	0,009	0,008	0,010	0,010
6	0,44	0,61	0,29	0,025	0,024					900	0,008	0,005	0,015	0,012
7	0,39	1,54	0,20	0,017	0,010					850	0,009	0,005	0,001	0,005
8	0,38	1,60	0,25	0,021	0,010		0,08			850	0,007	0,008	0,009	0,007
9	0,37	1,56	0,22	0,018	0,010					850	0,006	0,008[5]	0,006	0,011
10	0,38	1,47	0,23	0,017	0,007					850	0,005	0,011	0,005	0,007
11	0,70	0,42	0,33	0,013	0,015		0,18			850	0,013	0,004	0,016	0,009
12	0 69	0,41	0,34	0,013	0,011	0,13	0,14			850	0,019	0,006	0,008	0,005
13	0,40	0,62	0,36	0,025	0,017	0,16	1,01	0,25		950	0,015	0,004	0,007	0,007
14	0,49	0,70	0,26	0,022	0,012		1,00	0,23		900	0,012	0,000[4]	0,004[5]	0,009
15	0,70	0,55	0,28	0,018	0,020	0,16				850	0,016	0,004	0,006	0,009
16	0,72	0,58	0,29	0,014	0,012	0,19				850	0,020	0,005	0,009	0,006
17	0,70	0,50	0,29	0,026	0,019	0,18				850	0,015	0,007	0,009	0,008
18	0,40	1,30	1,10	0,029	0,010					900	0,010	0,008	0,002	0,007
19	0,34	1,30	1,02	0,026	0,013					950	0,021	0,005	0,012	0,005
20	0,34	1,30	1,13	0,039	0,021					950	0,017	0,007	0,010	0,006
21	0,41	1,18	1,25	0,034	0,013					900	0,010	0,006	0,012	0,008
22	0,57	0,83	0,42	0,019	0,017	0,08	1,05	0,03	0,12	Sonderbehandlung	0,017	0,006	0,014	0,005
23	0,45	0,72	0,21	0,030	0,024					900	0,009	0,006	0,002	0,005

Weiterer Ausbau des Verfahrens. Im Rahmen dieser Arbeit haben wir uns zunächst auf die Bestimmung der wichtigsten Einschlüsse: SiO_2, Al_2O_3, FeO und MnO beschränkt. Schon einer der ersten Bearbeiter der elektro-

lytischen Verfahren G. Lippert [7] hat im Jahre 1863 darauf hingewiesen, daß neben obigen Oxyden auch TiO_2, CaO, MgO und die Alkalioxyde unangegriffen im elektrolytisch isolierten Rückstand zurückbleiben. Nach dieser Richtung werden sich die Trennungsgänge sicher erweitern lassen. Auf die Möglichkeit, die Sulfide zu isolieren, wurde schon hingewiesen, ebenso auf die schönen Erfolge bei der Ermittlung der Stickstoffbindung [10]. Unter Zuhilfenahme geeigneter Mikroskope müßte es auch möglich sein, Aussagen über die Struktur der isolierten Rückstände zu machen, d. h. ob krystalline oder amorphe Einschlüsse vorliegen usw. Zusammenfassend kann wohl gesagt werden, daß von einem weiteren Ausbau der elektrolytischen Verfahren noch sehr wertvolle Ergebnisse für die Stahlkunde zu erwarten sind. Speziell für unser Verfahren wäre es zunächst wünschenswert, wenn man die unschöne Zweiteilung der Analyse vermeiden, und sämtliche Einschlüsse im Anschluß an eine einzige Isolierung bestimmen könnte. Weiterhin sind noch Verbesserungen dahin notwendig, daß auch Einsatzstähle untersucht werden können.

Zum Schluß soll noch unsere genaue Arbeitsvorschrift angegeben werden. Unsere Beleganalysen sind in Tabelle 8 (S. 34) zusammengestellt.

Arbeitsvorschrift.

I. Probenvorbereitung. Für jede vollständige Rückstandsbestimmung sind mindestens zwei, besser jedoch vier (als Reserveproben und für Parallelbestimmungen) prismatische Stahlstücke von ca. 80–100 mm Länge und ca. 8–14 mm Dicke notwendig. Die Proben werden auf einer Stirnfläche bezeichnet und mit einem feinen Gewinde (M3) versehen für die spätere Befestigung in der Elektrolysierapparatur. Bezeichnung und Gewinde sollen auf der gleichen Stirnfläche liegen, damit nach erfolgter Elektrolyse die Reststücke noch unterschieden werden können. Die Oberflächen der Proben sollen metallisch blank sein, sonst müssen sie mit einer Feile sorgfältig abgezogen werden. Die Behandlung der Oberflächen mit Polier- oder Schleifmitteln ist hier unzulässig. Die Proben werden dann in Salzwasser gehärtet.

Die Abschrecktemperatur richtet sich nach der chemischen Zusammensetzung des zu untersuchenden Stahls (vgl. Tabelle 8). Sorgfältigste Wärmebehandlung ist Voraussetzung für das Gelingen der Einschlußbestimmung. Nach dem Härten ist die dünne Zunderschicht zu entfernen. Hierzu wird die gehärtete Probe kurz an einen Schleifstein gehalten. Sodann wird die Probe mit Preßluft mehrmals abgeblasen und schließlich mit Feile und Drahtbürste noch einmal abgezogen. Die Oberflächen müssen an allen Stellen blank metallisch glänzend sein.

II. Isolierung der Einschlüsse. Die nach I. vorbereiteten Proben werden zur Isolierung der nichtmetallischen Einschlüsse in der von Klinger und

Koch vorgeschlagenen Apparatur [8] der Elektrolyse unterworfen. Die Stahlprobe wird als Anode geschaltet. Als Elektrolytlösungen werden gebraucht:

Anode (Anolyt): 1,5 kg Natriumcitrat,
180 g Kaliumbromid,
20 g Kaliumjodid
pro 10 l Wasser.

Die Elektrolytlösung wird vor dem Gebrauch durch ein größeres Faltenfilter filtriert, unter dessen Spitze 2 Schwarzbandfilter gelegt sind.

Kathode (Katholyt): 10%ige Kupferbromidlösung.

Gebrauchter Katholyt (Gehaltsbestimmung von $CuBr_2$ durch Farbvergleich) kann durch Zugabe von Kupferbromid wieder auf die vorgeschriebene Konzentration gebracht und so mehrfach verwendet werden.

Diaphragma: Die ausgetrocknete Tonplatte tränkt man mit warmer Agar-Agarlösung und läßt die Platte in der Lösung langsam kalt werden. Zum Schluß wird nochmals dünne Lösung aufgeschüttet. Die Agar-Agarlösung wird mehrfach verwendet. Bei jedem Ansatz wird etwas frisches Agar-Agar zugesetzt. Bei sehr starker Verfärbung und nach etwa 15 Bestimmungen wird das Gel verworfen.

Elektrolysiert wird bei max. 0,8 Ampère und einer Tropfgeschwindigkeit des Anolyten von etwa 100 Tropfen pro Minute. Die Isolierung kann beendet werden, wenn der Zähler mindestens 20 Ampèrestunden anzeigt. Während und kurz vor Beendigung der Isolierung werden p_H-Werte gemessen. Eine Isolierung dauert ca. 30 Stunden. Nach erfolgter Isolierung wird der Rückstand, der sich teilweise auf dem den Anodenraum abschließenden Cellafilter gesammelt hat, zum größten Teil aber noch fest an der unzersetzten Restprobe haftet, in eine Platinschale gegeben, mit dem Pt-Spatel etwas zerdrückt, und auf einem Cellafilter gut gewaschen. Es wird dann in die Umsetzungsapparatur eingespült. Nähere Einzelheiten über Aufbau und Arbeitsweise dieser Umsetzungsapparatur können ebenfalls in der zitierten Arbeit von Klinger und Koch [8] nachgelesen werden und sollen hier nicht wiederholt werden. In seltenen Fällen kommt es vor, daß beim Einspülen der Rückstände in die Umsetzungsapparatur im Filtrat eine feine Rosatrübung erscheint. In diesem Fall wird das Filtrat nochmals durch ein dichtes Cellafilter scharf abgesaugt und gut gewaschen. Das Filter wird dann im Trockenschrank getrocknet. Die unzersetzte Restprobe wird mit Filtrierpapier vorsichtig abgetupft, im Exsiccator getrocknet und ausgewogen. Die Differenz zwischen der hier erhaltenen Auswage und dem Gewicht der anfangs in die Apparatur eingebauten unversehrten Probe entspricht der Stahleinwage für die Rückstandsuntersuchung.

III. Analyse der Einschlüsse. Die Rückstände in der Umsetzungsapparatur werden entweder nach A (Umsetzung I mit Kupferbromid) oder nach B (Umsetzung II mit Glykokoll) weiterbehandelt; denn für eine vollständige

Rückstandsanalyse sind 2 verschiedene Isolierungen mit 2 verschiedenen Umsetzungen notwendig.

Umsetzung I (Kupferbromid)	*Umsetzung II* (Glykokoll)
Al_2O_3 FeO MnO gebunden (SiO_2)	MnO frei (MnS) SiO_2

Umsetzungslösungen:

A. Kupferbromid: 200 g $CuBr_2$ in 300 ml H_2O.
B. Glykokoll: 50 g Glykokoll in 300 ml H_2O.

Diese Lösungen werden nach dem Ansatz durch ein Cellafilter (grob) filtriert.

A. *Umsetzung I (Kupferbromid).*

In 50 ml Kupferbromid-Umsetzungslösung werden 0,45 ml Salzsäure (D = 1,08) eingerührt. Von dieser sauren Cu-bromidlösung werden zunächst 30 ml zum Rückstand in die Umsetzungsapparatur gegeben. Es wird dann über alkalische Pyrogallollösung und metallisches Kupfer gereinigter Stickstoff eingeleitet und 5 Min. lang umgesetzt, gemessen von dem Augenblick an, wo der in den Mantel zur Heizung eingeleitete Dampf unverflüssigt wieder austritt. Nach dem Ablassen der Lösung wird die Umsetzung mit 15 ml Cu-bromidlösung 2 Min. lang wiederholt. Nach dem Waschen mit Wasser in der Apparatur wird der Rückstand auf ein hartes Filter (Nr. 507) gebracht und mehrmals mit 10%iger Sodalösung und darauf mit Wasser gewaschen.

Anmerkung. Es ist möglich, mit den Oxyden, die im Analysengang A (Umsetzung) erhalten werden, auch SiO_2 zu bestimmen und richtige Werte zu erhalten, wenn man beim bisher geschilderten Analysengang noch folgendes beachtet. Die oft kieselsäurehaltige Cu-Bromidlösung wird präpariert, indem man 50 ml in einer Schale aus Geräteplatin (nicht Goldplatin!) ca. 30 Min. im Wasserbad einengt, mit Wasser wieder auf 50 ml auffüllt und durch ein trockenes Filter filtriert. Dann erfolgt erst der Salzsäurezusatz wie oben. Nach erfolgter Umsetzung ist der Rückstand auf dem harten Filter so lange mit 10%iger Sodalösung zu waschen, bis die Silicomolybdatreaktion im Filtrat negativ ist. Die Sodawäsche soll mit kalter Lösung erfolgen. Nur in hartnäckigen Fällen wird die Soda auf etwa 35° erwärmt. Einfacher und sicherer jedoch ist die SiO_2-Bestimmung im Analysengang B. Das gehärtete Filter wird mit der Spitze nach oben in einen Platintiegel gegeben und getrocknet. Ist anfangs eine aufgetretene Rosatrübung filtriert worden, so wird das getrocknete Cellafilter hier zugefügt. Es wird dann auf kleiner Flamme bei möglichst niedriger Temperatur verascht. Ungefähr 6 g $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$ werden in einer Achatschale innig vermengt und zerrieben. Genau 6 g werden zum Aufschluß des Veraschungsrückstandes verbraucht. Weitere 6 g werden für die Vergleichslösung in der Pt-Schale mit

Wasser gelöst, vorsichtig mit 10 ml HCl (D = 1,08) neutralisiert, die Kohlensäure ausgekocht und so in einen 100 ml-Meßkolben eingespült, daß etwa 70 ml Flüssigkeit vorliegen.

Aufschluß. Der Schmelzkuchen wird in einer Pt-Schale in Wasser gelöst, ein Tropfen Alkohol zugegeben und einige Minuten aufgekocht. Durch einen Schnelltrichter und Schwarzbandfilter wird in eine zweite Pt-Schale filtriert und mit warmem Wasser kurz gewaschen.

Rückstand (R): Fe, Mn. Filtrat: Cr, Al, (Si).

Rückstand. Noch feucht mit 15 ml heißer H_2SO_4 (1:3) und einigen Tropfen H_2O_2 lösen. Stehen lassen.

Filtrat. Vorsichtig mit 10 ml HCl (1,08) neutralisieren, langsam erwärmen zum Austreiben der Kohlensäure, in einen 100 ml-Meßkolben einspülen und auffüllen. Es wird zunächst die Eigenfarbe der Lösung gegen destilliertes Wasser gemessen. Diese Messung wird in 50 mm-Küvetten im Polaphot der Fa. ZEISS mit dem Filter S 43 bei Beleuchtung durch eine Quecksilberlampe ausgeführt. Eine dieser Messung entsprechende Cr-Menge wird darauf der oben vorbereiteten Vergleichslösung zugesetzt und die Vergleichslösung auf 100 ml aufgefüllt. Bei Ersatz der Wasserküvette durch die neue Vergleichslösung muß die Extinktion 0,0 erhalten werden. Gefüllte Küvetten aufheben. Als Cr-Testlösung benutzt man eine Lösung von 0,3734 g K_2CrO_4 pro 1 l H_2O (1 cm^3 enthält 0,1 mg Cr).

Es wird zunächst die photometrische Al-Bestimmung ausgeführt. Benutzt werden 5 mm-Küvetten, Filter S 53 und als Lichtquelle die Photometerlampe. Von der Untersuchungslösung werden 10 ml in einen 100 ml-Meßkolben gegeben und auf etwa 30 ml Flüssigkeitsmenge verdünnt. Nach Zusatz eines Tropfens Phenolphthaleïn (1%ig, alkoholisch) wird mit 5%iger Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Mit 5%iger Salzsäure wird tropfenweise unter Schütteln neutralisiert. Vom Umschlag nach Farblos an werden noch genau 10 Tropfen der 5%igen Salzsäure im Überschuß zugegeben. Dann werden zugefügt:

10 ml 0,15%ige Lösung von Eriochromcyanin,
20 ml Acetatpuffergemisch.

Die Lösung wird aufgefüllt und nach 15 Min. in eine 5 mm-Küvette eingefüllt. Man mißt dann gegen 10 ml der oben hergestellten Vergleichslösung aus, die genau wie die 10 ml Untersuchungslösung behandelt wurden. Die erhaltenen Extinktionswerte sollen zwischen 0,20 und 1,47 liegen. Es sind sonst die Untersuchungsmengen entsprechend zu ändern. Bei jeder Al-Untersuchungsserie wird eine bekannte Al-Lösung mit 100 γ Al mit ausgemessen. Diese Al-Menge ist in 10 ml einer Eichlösung von 0,1759 g Kalialaun pro 1 l Wasser enthalten. Vergleichslösung bei dieser Testlösung: dest. H_2O mit Phenolphthaleïn, 5%ige Natronlauge, 5%ige Salzsäure, Eriochromcyanin, Acetatpuffergemisch.

Anmerkung. Ist vor dem Aufschluß bis zur negativen Silicomolybdatreaktion im Filtrat gewaschen worden, so wird die SiO_2-Bestimmung hier eingeschaltet. Es wird möglichst viel des Filtrates, evtl. unter Benutzung der aufgehobenen gefüllten Cr-Küvette, in eine Platinschale gegeben, mit 20 ml HCl (D = 1,08) versetzt und vorsichtig eingedampft. Das Konzentrat wird wie unter B SiO_2 aufgearbeitet.

Rückstand (R). Die gesamte schwefelsaure Lösung wird in einem weithalsigen 100 ml-Meßkolben zunächst mit 10 ml Salpetersäure (D = 1,10) versetzt und kurz aufgekocht. Es wird dann mit Wasser verdünnt und unter gutem Schütteln werden 10 ml Silbernitrat- und 10 ml Ammoniumpersulfatlösung zugegeben. Dann wird vorsichtig auf ca. 60° erwärmt. Nach der Oxydation wird abgekühlt, aufgefüllt und im Polaphot ausgemessen: Küvette 20 mm, Filter S 53, Photometerlampe und als Vergleichslösung dest. Wasser. Die Extinktionswerte sollen zwischen 0,10 und 2,34 liegen. Sehr hohe Mn-Gehalte werden entsprechend geteilt. Bei sehr niedrigen Mn-Gehalten wird mit 50 mm-Küvetten gearbeitet. Hier sollen die Extinktionswerte zwischen 0,0 und 0,49 liegen.

Möglichst viel der angefärbten Mn-Lösung wird langsam in einen kleinen Erlenmeyerkolben mit überschüssigem Ammoniak eingegossen und kurz aufgekocht (umgekehrte Fällung ist erforderlich). Die ammoniakalische Fällung bleibt über Nacht stehen. Das gefällte Eisen wird mit heißem Wasser kurz ausgewaschen und in 10 ml HCl (1:1) gelöst. Nach Zusatz einiger Tropfen H_2O_2 wird auf ca. 2 ml eingeengt. Nach dem Aufnehmen mit Wasser wird in einen 100 ml-Meßkolben eingespült, auf etwa 80 ml verdünnt, 1 ml 40%ige KCNS-Lösung zugegeben und aufgefüllt. Zur photometrischen Auswertung der Rhodanidfärbung sind erforderlich: 10 mm-Küvette, Filter S 47, Photometerlampe, als Vergleichslösung dient dest. Wasser. Die Extinktionswerte sollen die Grenzen 0,15–1,90 nicht überschreiten.

Bei höheren Eisengehalten wird die gefärbte Lösung entsprechend geteilt. Bei Halbierung werden noch 0,5 ml HCl (1,08), bei Viertelung noch 0,75 ml HCl (D = 1,08) zugesetzt. Bei sehr niedrigen Gehalten wird in 50 mm-Küvetten ausgemessen. Diese Extinktionswerte sollen zwischen 0,0 und 0,66 liegen.

B. *Umsetzung II (Glykokoll).*

Es wird mit 30 ml Glykokoll 5 Min. lang umgesetzt. Das nach der Umsetzung erhaltene manganhaltige Filtrat wird zur Trockene gebracht. Der Rückstand wird mit einem nassen Filter bedeckt und auf offener Flamme verascht. Es wird mit *wenig* Bisulfat aufgeschlossen, zunächst mit wenig warmem Wasser und dann mit Schwefelsäure (1:2) aufgenommen. Das Mangan wird photometrisch, wie bei der Aufarbeitung des Rückstandes (R) im Analysengang A angegeben, bestimmt. Das hier erhaltene Mn entspricht dem freien, d. h. dem chemisch ungebundenen MnO der Einschlüsse. Im

Analysengang A wird das chemisch gebundene MnO ermittelt. Beide Werte addiert ergeben den Gesamtgehalt der oxydischen Einschlüsse an MnO.

Nach Abnahme obigen Glykokollfiltrates wird der Rückstand nach gutem Waschen mit Wasser sofort zur Zerlegung der Sulfide mit 20 ml HCl (1:10) versetzt. Nach längerer Einwirkung der Salzsäure bei 100° wird die Salzsäure abgelassen und mit Wasser gewaschen.

Anmerkung. An dieser Stelle können die Sulfide bestimmt werden, auf die im Rahmen dieser Arbeit aber kein Wert gelegt wird.

Nach der Sulfidzerlegung wird der Restrückstand auf einem harten Filter mit 10%iger Sodalösung bis zum Verschwinden der Silicomolybdatreaktion im Filtrat gewaschen. Diese Silicomolybdatreaktion wird in der Weise ausgeführt, daß man das Filtrat zunächst mit ca. 10 ml 10%iger Ammoniummolybdatlösung versetzt und dann vorsichtig mit Salzsäure ansäuert. Bei Gelbfärbung ist die Reaktion positiv. Das Filter wird getrocknet und auf offener Flamme in Pt-Tiegel verascht. Dann wird mit Soda ($Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$) aufgeschlossen, mit wenig Wasser in der Pt-Schale aufgenommen, mit 20 ml HCl (D = 1,08) versetzt und eingedampft. Das Konzentrat wird mit 50 ml HCl konz. aufgenommen, etwa 15 Min. durchgekocht, mit 20 ml HCl konz. hierauf mit 10 ml Gelatinelösung versetzt und nach ½stündigem Stehen in ein Becherglas mit Wasser geschüttet und filtriert. Das Filter wird ein bis zweimal mit dest. Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, gewaschen, darauf mit reinem, warmem (nicht kochendem!) dest. Wasser. Der Niederschlag wird bei 800–900° verascht. Die erhaltene reine Kieselsäure wird auf einer Mikrowage ausgewogen.

Lösungen.

Alkalische Pyrogallollösung für die Stickstoffreinigung: 20%ige Pyrogallollösung und 50%ige Kalilauge werden im Verhältnis 1:7 zusammengegeben. Das Mischen der beiden Lösungen soll möglichst im Absorptionsgefäß und vor Luft geschützt, erfolgen. Die weiter zur Stickstoffreinigung benutzte Kupferspirale ist nach Gebrauch in bekannter Weise mit Methylalkohol zu reduzieren.

Salzsäure D = 1,08. Ca. 400 ml HCl konz. werden in 600 ml H_2O gegeben. Die Lösung wird dann mit dem Aräometer auf D = 1,08 eingestellt.

Photometrische Al- bzw. Al_2O_3-Bestimmung.

5%*ige Salzsäure* = 1,371 normal, D = 1,024.

53 ml konz. Salzsäure werden in 450 ml Wasser gegeben; dann wird mit Wasser bzw. verdünnter Salzsäure auf D = 1,024 eingestellt.

Eriochromcyanin. 0,15 g in 100 ml Wasser. Die Lösung soll erst 3–4 Stunden nach dem Ansatz gebraucht werden. Sie ist nur 12 Stunden haltbar.

Acetatpuffer. 274 g Ammoniumacetat, 109 g Natriumacetat werden getrennt in *der Kälte* in Wasser gelöst. Nach dem Erkalten wird die Natrium-

acetatlösung in die Ammonacetatlösung eingegossen, mit 6 ml Eisessig versetzt und auf 1 l aufgefüllt.

Eine Verdünnung von 1:5 soll den p_H-Wert 6 haben. (Bei neuen Lösungen jeweils kontrollieren.)

Photometrische Mn- bzw. MnO-Bestimmung.

Salpetersäure D = 1,10: 200 ml HNO_3 konz. auf 800 ml H_2O.
Silbernitrat: 8,48 g pro 1 l H_2O.
Ammoniumpersulfat: 500 g pro 1 l H_2O.

SiO_2-Bestimmung.

Gelatine: 0,5 g kalt in 100 ml HCl konz. gelöst.

Zusammenfassung.

Es wurden die Ergebnisse und Erfahrungen einer Anzahl Rückstandsbestimmungen bekanntgegeben, die in Anlehnung an das von Klinger und Koch vorgeschlagene elektrolytische Verfahren ausgeführt wurden. Wir haben jedoch die Proben im gehärteten Zustand der Elektrolyse unterworfen und für die Kieselsäurebestimmung ein gänzlich neues Verfahren angegeben. Es wurde weiter eine ausführliche Arbeitsvorschrift gegeben, die allerdings nur für härtbare Stähle gilt.

Literatur.

[1] Ledebur, A.: Stahl u. Eisen **2**, 193 (1882); **13**, 293 (1893); **15**, 376 (1895); Oberhoffer, P.: Stahl u. Eisen **38**, 105 (1918); **40**, 812 (1920); **45**, 1381 u. 1557 (1925); **46**, 1045 (1926); Petersen, H.: Arch. Eisenhüttenw. **3**, 459 (1929/30). – [2] Hessenbruch, W. u. P. Oberhoffer: Arch. Eisenhüttenw. **1**, 583 (1927/28); Thanheiser, G. u. C. A. Müller: Mitt. K. W. Inst. Eisenforschung **11**, 87 (1929); Meyer, O.: Z. angew. Chem. **41**, 1298 (1928). – [3] Taylor-Austin, E.: Foundry Trade J. **64**, 317 (1941); Gotta, A.: Arch. Eisenhüttenw. **17**, 53 (1943/44). – [4] Chlorverfahren: Bardenheuer, P. u. P. Dickens: Mitt. K. W. Inst. Eisenforschung **9**, 261 (1927); Bromverfahren: Scherer, R. u. P. Oberhoffer: Stahl u. Eisen **45**, 1555 (1925); Oberhoffer, P. u. E. Ammann: Stahl u. Eisen **47**, 1557 (1927); Jodverfahren: Willems, F.: Arch. Eisenhüttenw. **1**, 655 (1927/28); Rooney, T. E. u. A. G. Stapleton: J. Iron Inst. **131**, 249 (1935). – [5] McCrae, J. V., R. L. Dowdell u. L. Jordan: Bur. Stand. J. Research **5**, 141 (1930); Klinger, P. u. H. Fucke: Arch. Eisenhüttenw. **7**, 141 (1933/34); Colbeck, E. W., S. W. Craven u. W. Murray: J. Iron Inst. **134**, 263 (1936). – [6] Maurer, E., P. Klinger u. H. Fucke: Arch. Eisenhüttenw. **8**, 24 (1934/35). – [7] Lippert, G.: Diese Ztschrft. **2**, 48 (1863); Fitterer, G. R.: Trans. Am. Inst. min. met. Eng. Iron Steel Division **1931**, 196; Scott, F. W.: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **4**, 121 (1932); Treje, R. u. C. Benedicks: Jernkontorets Ann. **116**, 168 (1932); Kippe, K. H. u. O. Meyer: Arch. Eisenhüttenw. **10**, 95 (1936/37); Bihet, O. L. u. F. Willems: Arch. Eisenhüttenw. **11**, 125 (1937/38). – [8] Klinger, P. u. W. Koch: Arch. Eisenhüttenw. **11**, 571 (1937/38). – [9] Skapski, A., B. Berhang, A. Kotlinski: Ann. Acad. Sci. techn. Varsovie **3**, 222 (1936). – [10] Kempf, H. u. K. Abresch: Arch. Eisenhüttenw. **17**, 261. (1943/44). – [11] Weiss, L. u. H. Sieger: Diese Ztschrft. **119**, 245 (1940); Weiss, K. L.: Arch. Eisenhüttenw. **15**, 13 (1941/42). – [12] Taylor-Austin, E.: Foundry Trade J. **64**, 293 ff. (1941) durch Stahl u. Eisen **63**, 420 (1943).

Polarographische Kupfer-, Zink- und Manganbestimmung in Aluminium- und Zinklegierungen.

Von

M. Spálenka.

(Mitteilung aus dem Forschungsinstitut der Waffenwerke Brünn, A.G. in Prag.)

(Eingegangen am 11. März 1944.)

Über die polarographische Aluminiumanalyse liegen bereits mehrere Untersuchungen vor. Die bisher veröffentlichten polarographischen Arbeiten von J. Heyrovský, G. Semerano, V. Capitanio, H. Hohn, L. Lucchi und D. Cozzi behandeln aber in der Hauptsache nur die Spurenbestimmung von verschiedenen Elementen im reinen Aluminium; G. Semerano [1]* gibt eine zusammenfassende Darstellung dieser Analysenvorschriften. Der Analysengang bei der Spurenbestimmung ist manchmal kompliziert und eignet sich dann nicht für laufende Betriebsanalysen, besonders wenn größere Mengen von Legierungsbestandteilen bestimmt werden sollen. Eine neue Methode für die Zinkbestimmung von F. Jablonski und H. Moritz [2] eignet sich nur für nickelfreie Al-Legierungen; auch Kupfer wirkt dabei störend, weswegen es zuerst abgetrennt werden muß. In der Zinkanalyse wurde die Spurenbestimmung ebenfalls schon öfters versucht; M. Spálenka [3] gibt eine Übersicht über alle älteren Bestimmungsmethoden und beschreibt auch ein neues Verfahren für die Bestimmung von Pb- und Cd-Spuren. Über die polarographische Bestimmung der Legierungsbestandteile wurde aber bisher fast nichts veröffentlicht.

Die von J. Heyrovský [4] eingeführte polarographische Methode hat grundsätzlich den großen Vorteil, daß sie ein Element des zu prüfenden Materials (einen Bestandteil oder eine Verunreinigung einer Legierung) ganz gut, direkt und bequem zu bestimmen erlaubt, auch wenn noch mehrere andere Elemente in der Lösung – manchmal in großem Überschuß – anwesend sind.

Besonders bei Bestimmungen von edleren Metallen in einem Überschuß von unedleren ist die polarographische Analyse einfach; hier kann die Probe nach dem Auflösen sofort polarographisch untersucht werden, wie es z. B. bei der Pb- und Cd-Bestimmung im reinen Zink der Fall ist, da die Pb- und Cd-Stufen vor der Zinkstufe auftreten. Die Bestimmung der unedlen Metalle in Anwesenheit von edleren ist in manchen Fällen auch durchführ-

* Das Literaturverzeichnis befindet sich am Schluß der Abhandlung S. 51.

bar, wie in der Literatur schon mehrfach beschrieben worden ist. Wenn sich z. B. so viel Kupfer in der Lösung befindet, daß die Stufen der unedleren Metalle durch die Kupferstufe überdeckt würden, kann Kupfer nach R. Strubl [5] zunächst durch Zugabe von Rhodanid niedergeschlagen werden, worauf sich die Stufen der unedleren Metalle erhalten lassen. Der ähnlich störend wirkende Einfluß des Bleis kann nach M. Kalousek [6] durch Zugabe von Sulfat-Ionen verhindert werden, so daß die Stufen der unedleren Metalle wie Co, Ni, Zn und Mn aufgenommen werden können. Auch durch Komplexbildung der edleren Bestandteile kann man eine direkte Bestimmung der unedleren erzielen. So wird z. B. Mangan in Eisen [7] oder Blei in Kupfer [3] bei Anwendung von Cyanidlösungen direkt bestimmt, da sich weder Eisen noch Kupfer aus den cyankalischen Lösungen ausscheidet.

Diese Umstände ausnutzend, kann man verschiedene Bestimmungen durchführen, wobei die Lösung zum Polarographieren in einem einzigen Gefäß vorbereitet wird. Ein solcher Analysengang (d. h. eine rein polarographische Trennung) sollte immer dort gewählt werden, wo es nur immer möglich ist. Das Verfahren ist sehr vorteilhaft; es erzielt vor allem eine große Zeitersparnis, da die Operationen bei den gewöhnlichen chemischen Trennungen einen gewissen Zeitaufwand erfordern.

In diesem Sinne wurden alle weiter beschriebenen Analysenmethoden ausgearbeitet; denn im Betriebe und besonders bei Serienanalysen spielt der Zeitverbrauch eine wichtige Rolle. Der Chemikalienverbrauch ist bei der polarographischen Methode sehr gering, und die Genauigkeit ist ausreichend. Die polarographischen Ergebnisse stimmen mit den elektrolytischen, gravimetrischen und colorimetrischen Kontrollanalysen gut überein. So gelang es, ein einfaches Verfahren zu finden, das eine direkte polarographische Kupferbestimmung in Al- und Zn-Legierungen, eine Zinkbestimmung in Al-Legierungen und eine Manganbestimmung in Al- und Zn-Legierungen mit gutem Erfolge durchzuführen erlaubt.

Die polarographische Kupferbestimmung.

Für die Kupferbestimmung eignet sich am besten die ammoniakalische Lösung, die z. B. schon für die Kupferbestimmung in Eisen nach G. Maassen [8] oder für die Cu-Bestimmung in Messing nach H. Hohn [9] benutzt wurde. In ammoniakalischer Lösung gibt Kupfer eine charakteristische Doppelstufe, deren erster Teil bei $-0{,}27$ Volt der Reduktion $Cu^{\cdot\cdot} + \ominus \longrightarrow Cu^{\cdot}$ und deren zweiter Teil bei $-0{,}54$ Volt der Abscheidung $Cu^{\cdot} + \ominus \longrightarrow Cu$ entspricht. Der zweite Teil der Doppelstufe ist ebenso hoch wie der erste; bei dem Auswerten der Polarogramme kann man aber nur den zweiten Teil messen, da der Übergang des Ladungsstromes in die erste Stufe undeutlich ist und in der anodischen Stufe der Sulfit-Ionen verschwindet. Überdeckungen der zweiten Kupferstufe mit der Pb- und der Tl-Stufe kommen nicht in

Betracht, da Bleihydroxyd in ammoniakalischer Lösung so wenig löslich ist, daß nur bei den höchsten Galvanometerempfindlichkeiten die Bleistufe ermittelt werden kann; Thallium findet sich in Al-Legierungen überhaupt nicht und in Zinklegierungen nur selten, und auch dann nur in sehr geringen Mengen.

a) Kupferbestimmung in Al-Legierungen.

Die Einwage von etwa 0,3 g (genau gewogen) wird in ein 100 ml-Meßkölbchen gebracht und hier in 10 ml Salzsäure (1 : 1) gelöst; das ungelöste Kupfer wird nach Zugabe von einigen Tropfen Salpetersäure oder besser Perhydrol durch kurzes Aufkochen in Lösung gebracht. Nun wird die Lösung mit destilliertem Wasser auf etwa 50 ml verdünnt, mit 25 ml Ammoniak (1 : 1) versetzt, stark umgerührt, bis auf Zimmertemperatur abgekühlt, nach Zugabe von 1 ml gesättigter Na_2SO_3-Lösung und 1 ml Gelatinelösung (0,5 g Gelatine und 3 ml konz. Salzsäure in 100 ml) bis zur Marke aufgefüllt und gut durchgemischt. Nach dem Absitzen des Aluminiumhydroxydniederschlages werden einige Millimeter der klaren Lösung in einem kleinen Gefäß offen an der Luft mit entsprechender Galvanometerempfindlichkeit im Spannungsbereich 0–0,6 Volt polarographisch untersucht.

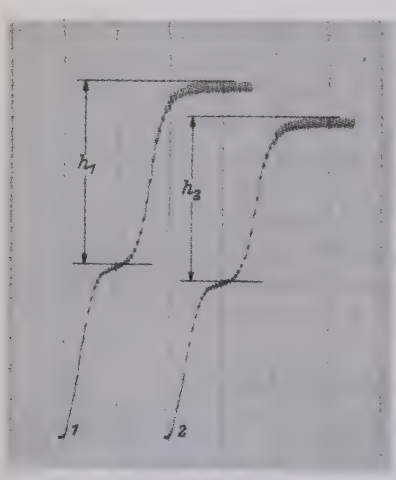


Abb. 6

Kurve 1. Vergleichslösung mit 0,3 g Al und 13 mg Cu, E = $^1/_{100}$.

Kurve 2. Analysenlösung (eine Duraluminprobe mit 3,92% Cu) E = $^1/_{100}$.

Die Kupferwelle wird durch Adsorption an dem Aluminiumhydroxydniederschlag erniedrigt, weswegen man bei der quantitativen Bestimmung darauf achten muß, daß die Vergleichslösung dieselbe Menge Niederschlag enthält wie die Probe; dann ist der Adsorptionseinfluß eliminiert. Man löst also 0,3 g des kupferfreien Reinaluminiums, gibt dazu eine genau bekannte Menge Kupfer und arbeitet weiter ebenso wie bei der Probelösung. Der Kupfergehalt x ist dann

$$x = \frac{100 \cdot a \cdot h_1}{h_2 \cdot m}\,\%,$$

wobei a die Kupfermenge in der Vergleichslösung, h_1 die Wellenhöhe der Vergleichslösung, h_2 die Wellenhöhe der Probe und m die Einwage bedeutet. Abb. 6 zeigt als Beispiel Kupferstufen, die bei einer Analyse erhalten wurden. Die Vergleichslösung enthielt 13,0 mg Cu, die Stufenhöhe h_1 ist 39 mm (Kurve 1); die unbekannte Duraluminprobe (Einwage 0,2980 g)

verursacht eine 35 mm hohe Stufe (Kurve 2), woraus sich 3,92% Cu berechnen. Die elektrolytische Bestimmung ergab ebenfalls 3,92% Cu. Einige weitere Resultate finden sich in Tabelle 1.

Tabelle 1.

Material	Cu elektrolytisch oder gravimetrisch bestimmt %	Cu polarographisch bestimmt %
Al-Legierung	5,05	5,04
Al-Legierung	4,63	4,65
Al-Legierung	3,92	3,92
Zn-Legierung	3,77	3,78
Zn-Legierung	3,89	3,92
Zn-Legierung	1,15	1,14

Man kann bei der quantitativen Bestimmung sowohl mit einer Eichkurve als auch mit einer Normalprobe oder mit einem Eichzusatz arbeiten. Bei größeren Kupfergehalten kann man auch eine kleinere Einwage wählen (z. B. 0,2 oder 0,1 g), wobei die anderen Bedingungen unverändert bleiben, da die Zusätze nur die Herstellung der Grundlösung bedeuten.

b) Kupferbestimmung in Zn-Legierungen.

Hier arbeitet man ebenso wie bei den Al-Legierungen. Die Lösung enthält keinen Niederschlag, so daß, besonders bei kleinen Kupfergehalten, auch eine größere Einwage benutzt werden kann. Eine kleine Menge von Mn-, Al- oder Fe-Hydroxydniederschlägen bei den mit Mn legierten oder mit Al und Fe verunreinigten Zn-Legierungen stört nicht. Bei der Analyse solcher Legierungen oder von Legierungen mit kleinem Kupfergehalt empfiehlt es sich, die Eichzusatzmethode zu benutzen. Die Vorbereitung der Lösung und die Bedingungen bei der Aufnahme sind dieselben wie bei den Al-Legierungen. Der Bestimmungsbereich ist wie oben 0,03 bis etwa 10%.

Polarographische Zinkbestimmung in Al-Legierungen.

Die Zinkbestimmung in Al-Legierungen ist besonders in der letzten Zeit wichtig geworden, da das Zink eine wachsende Anwendung als Legierungsbestandteil findet. Die polarographische Methode ermöglichst auch hier eine rasche, einfache und genügend genaue Bestimmung. Ebenso wie bei der Kupferbestimmung eignet sich auch hier die ammoniakalische Lösung sehr gut, da die gut meßbaren Zinkstufen mit einem horizontalen Diffusionsstrom eine genaue Arbeit ermöglichen. Man kann zwei verschiedene Fälle unterscheiden:

a) Zinkhaltige Aluminiumlegierungen mit kleinem Cu- und Ni-Gehalt,

b) Aluminiummaterial mit großem Kupfergehalt.

a) Zinkbestimmung in kupferarmen Al-Legierungen.

Das hier beschriebene Verfahren eignet sich für Al-Material, das wenig Kupfer und mehr Zink enthält. Die Analyse ist aber auch dann durchführbar, wenn die Cu- und Zn-Gehalte im Verhältnis 2 : 1 stehen.

Man arbeitet ebenso wie bei der Cu-Bestimmung; die Einwaage und alle zugegebenen Reagenzien bleiben unverändert. Nach kurzem Absitzen des Aluminiumhydroxydniederschlages wird die klare Lösung in einem kleinen offenen Gefäß unter Luftzutritt bei entsprechender Galvanometerempfindlichkeit polarographiert. Die Zinkstufe erscheint im Spannungsbereich 0,8 bis 1,4 Volt (Abb. 7, Kurven 2, 4, 6). Bei Anwesenheit von Kupfer tritt die Doppelstufe des Kupfers schon am Anfang der Stromspannungskurve auf, so daß eine gleichzeitige Bestimmung von Cu und Zn durchgeführt werden kann; bei kleinem Kupfergehalt nimmt man die Kupferstufe bei erhöhter Galvanometerempfindlichkeit auf (Abb. 7, Kurve 1, 3, 5); wenn aber grö-

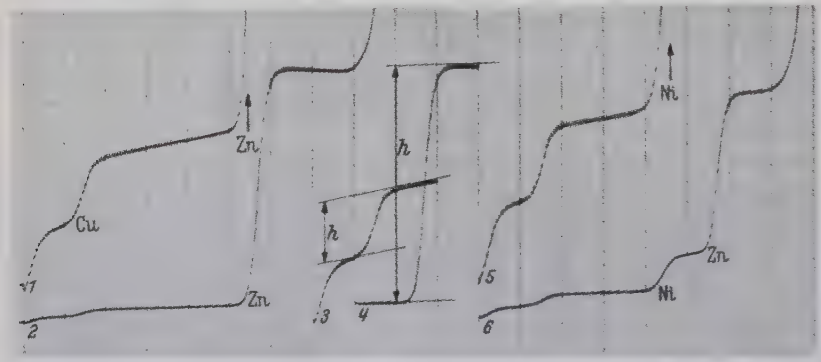


Abb. 7

Kurve 1. Eine Legierung der Gattung Al-Zn-Mg mit 0,19% Cu und 6,47% Zn, E = $^1/_{10}$.
,, 2. Dasselbe, E = $^1/_{100}$.
,, 3. u. 4. Die Cu- und die Zn-Stufe wurden im entsprechenden Spannungsbereich wiederholt.
,, 5. Eine Probe mit 0,21% Cu, 0,48% Ni und 3,45% Zn, E = $^1/_{10}$.
,, 6. Dasselbe, E = $^1/_{70}$.

ßere Kupfermengen anwesend sind, muß man die Cu- und Zn-Stufe bei derselben Empfindlichkeit aufnehmen. Zum Messen der Wellenhöhen genügt ein nur kleiner Teil der ganzen Kurve; die Kupferwelle wird im Spannungsbereich 0–0,6 Volt, die Zinkwelle im Bereich 0,8–1,4 Volt aufgenommen. Abb. 7 zeigt erstens die ganzen Stromspannungskurven (Kurven 1 und 2) und zweitens deren Teile, die man zum Messen braucht (Kurven 3 und 4). Kleine Beimengungen von Nickel stören überhaupt nicht; die Halbstufenpotentialwerte von Ni und Zn sind genügend getrennt, so daß man auch die Nickelbestimmung gleichzeitig durchführen kann (Abb. 7, Kurve 6). Die quantitative Bestimmung wird ebenso wie bei der Kupferbestimmung mittels Vergleichslösungen, Normalproben, Eichzusätzen oder Eichkurven durchgeführt.

b) Zinkbestimmung in kupferreichen Al-Legierungen.

Wenn sich in einer Al-Legierung so viel Kupfer befindet, daß das Verhältnis Cu : Zn den Wert 2 : 1 überschreitet, oder wenn in der Legierung auch Nickel anwesend ist, muß man einen anderen Analysengang wählen. Manche Legierungen enthalten nur wenig Zink (unter 0,1%), weshalb man eine größere Einwaage nehmen muß; dies ist aber auch dadurch ermöglicht, daß hier eine alkalische Aufschlußlösung benutzt wird, die alles Aluminium als Aluminat enthält. In den alkalischen Lösungen gibt das Zink nur schlechte, ausgedehnte und irreversible Stufen, die aber durch Zugabe von Ammoniak verbessert werden. Gleichzeitig gibt man auch eine gewisse Menge Ammoniumchlorid zu; damit wird die störend wirkende starke Alkalität der Lösung abgestumpft. Zur Herstellung der Probelösung sind folgende Reagenzien erforderlich:

1. Natronlauge: 140 g NaOH in 1000 ml (etwa 3,5 n).
2. Ammoniakalische Lösung: 45 g NH_4Cl und 350 ml konz. Ammoniak in 1000 ml.
3. Gesättigte Natriumsulfitlösung.
4. Gelatine: 0,5 g Gelatine und 3 ml konz. Salzsäure in 100 ml.

Die gut ausgeprägten und sehr gut meßbaren Zinkstufen treten bei diesem Verfahren im Spannungsbereich 1,0–1,4 Volt auf. Man arbeitet also wie folgt:

Die Einwaage von 0,5 g wird in ein 50 ml-Meßkölbchen gebracht und hier in 10 ml Lauge gelöst; bei stürmischer Reaktion muß das Kölbchen mit kaltem Wasser abgekühlt werden. Das Auflösen wird durch kurzes Kochen beendet. Nach völligem Auflösen des Aluminiums und des Zinks wird die Lösung ohne Rücksicht auf unlösliche Bestandteile (Cu, Mg, Ni, Mn, Fe) mit 10 ml Wasser verdünnt und bis auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dann fügt man 15 ml der ammoniakalischen ammoniumchloridhaltigen Lösung hinzu und rührt kräftig um. Nach Zugabe von 2 ml Gelatine und 1 ml Sulfitlösung wird das Meßkölbchen mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt und die Lösung gut durchgemischt. Gleichzeitig wird eine Lösung der Normalprobe oder einer weiteren Einwaage mit einem Eichzusatz hergestellt.

Beide Lösungen werden in kleinen Gefäßchen offen an der Luft bei entsprechender Galvanometerempfindlichkeit polarographiert. Man nimmt die Zinkstufen im Spannungsbereich 0,6 oder 0,8–1,6 Volt unter denselben Bedingungen (Temperatur, Capillare, Tropfdauer) auf. Abb. 8 (S. 48) zeigt Zinkstufen, die bei einer Analyse erhalten wurden. Kurve 1 entspricht einer Normalprobe mit 0,97% Zink, die Kurven 2 und 3 gehören zu den Probelösungen. Den Zinkgehalt x berechnet man nach der Formel

$$x = p \cdot \frac{h_x \cdot m_n}{h_n \cdot m_x} \% \text{ Zn},$$

wobei die Buchstaben folgende Bedeutung haben: p ist der Zn-Gehalt der Normalprobe, m_n und h_n sind die Einwage und die Stufenhöhe der Normal-

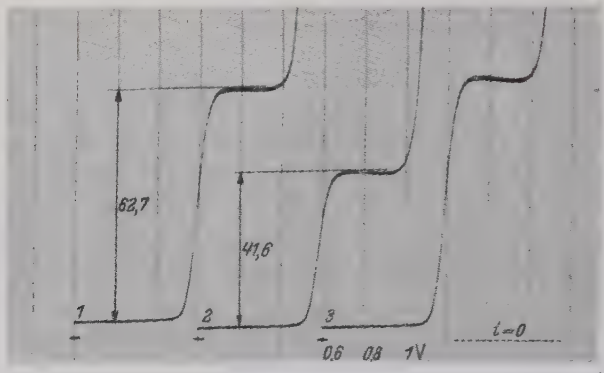


Abb. 8
Kurve. 1. Eine Normalprobe mit 0,97% Zn, E = 1/70.
,, 2. Eine Umschmelzlegierung mit 0,64 Zn, E = 1/70.
,, 3. Eine andere Probe mit 1,03% Zn, E = 1/70.

probe und m_x und h_x Einwage und Stufenhöhe der zu untersuchenden Probe.

Bei diesem Verfahren stören Cu, Fe, Mg, Ni, Si und Mn nicht. Der Bestimmungsbereich ist 0,007% bis etwa 4% Zn. Die Methode ist schnell, einfach und genügend genau.

Polarographische Manganbestimmung.

Die polarographische Manganbestimmung ist sehr gut bekannt und in manchen Fällen durchführbar, da Mangan zu den polarographisch am besten bestimmbaren Elementen gehört. Will man bei der Al- resp. Zn-Analyse schnell, direkt, ohne chemische Trennung und an der Luft arbeiten, so kann man weder die saure, noch die neutrale oder ammoniakalische Lösung des zu untersuchenden Materials benutzen; in saurer Lösung verschwindet die Manganstufe in der Wasserstoffstufe, in neutraler und in ammoniakalischer Lösung wird die Manganstufe durch die früher auftretenden Cu- und Zn-Stufen überdeckt. Daher wurde eine cyankalische Lösung benutzt. Die Manganabscheidung in den cyankalischen Lösungen hat schon früher E. T. Verdier [7] studiert und ein polarographisches Verfahren für die direkte Manganbestimmung im Stahl angegeben; er arbeitete in Wasserstoffatmosphäre, da MnII in alkalisch reagierenden Lösungen sehr leicht oxydiert wird und ausfällt. Diese Oxydation kann aber auch durch Zugabe von Monomethylparamidophenolsulfat (Metol) verhindert werden; J. V. A. Novák [10] fand, daß Metol als starkes Reduktionsmittel das Mangan in ammoniakalischer Lösung in der zweiwertigen Form hält und seine Oxydation und Fällung verhindert. Ebenso wirkt Metol in den alkalischen

cyanidhaltigen Lösungen und ermöglicht dadurch eine rasche und direkte Manganbestimmung. Außerdem muß bei der Aluminiumanalyse vor der Cyanidzugabe eine gewisse Menge Seignettesalz zugegeben werden, um die Aluminiumhydroxydfällung zu verhindern. Ähnlich muß man bei der Zinkanalyse zuerst etwas Ammoniak zugeben; erst dann erfolgt die Cyanidzugabe. Ebenso wie bei anderen polarographischen Analysen entfernt man auch hier mit Natriumsulfit den Luftsauerstoff. Gelatine unterdrückt die unerwünschten polarographischen Maxima und verbessert die Stufenform.

a) Manganbestimmung in Al-Legierungen,

Erforderliche Reagenzien:

1. Salzsäure (1 : 1).
2. Wasserstoffperoxyd 30%ig (Perhydrol).
3. Gesättigte Natriumsulfitlösung.
4. Metollösung: 0,1 g Metol, 2 ml gesättigte Sulfitlösung und 5 ml konz. Salzsäure in 100 ml.
5. Seignettesalzlösung: 500 g $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4\,H_2O$ und 10 ml gesättigte Sulfitlösung in 1000 ml.
6. Cyanidlösung: 164 g KCN, 200 g NaOH und 10 ml gesättigte Sulfitlösung in 1000 ml.
7. Gelatinelösung: 0,5 g Gelatine und 3 ml konz. Salzsäure in 100 ml.

Die Einwaage von etwa 0,5 g (genau gewogen) wird in ein 50 ml-Meßkölbchen gebracht und mit 8 ml Salzsäure versetzt. Nach völligem Auflösen des Aluminiums fügt man tropfenweise die nötige Menge Perhydrol (5–20 Tropfen) hinzu. Durch kurzes Kochen wird auch zurückgebliebenes Kupfer in Lösung gebracht. Das Meßkölbchen wird ein wenig abgekühlt; in die noch warme Lösung werden 2 ml Sulfit- und 3 ml Metollösung gegeben (nach jeder Zugabe gut umrühren!). Weiter fügt man 15 ml Tartratlösung und 10 ml Cyanidlösung hinzu, rührt gut um und kühlt sofort auf Zimmertemperatur ab. Nach weiterer Zugabe von 1 ml Gelatine wird das Kölbchen mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt; sodann wird die Lösung gut durchgemischt.

Gleichzeitig wird eine Lösung einer Normalprobe oder einer weiteren Einwaage desselben Materials mit Eichzusatz hergestellt. Beide Lösungen werden unter denselben Bedingungen – offen an der Luft, im Spannungsbereich 0 bis etwa 1,2 Volt und bei passender Galvanometerempfindlichkeit – polarographiert. Abb. 9 (S. 50) zeigt als Beispiel eine solche Manganbestimmung. Kurve 1 ist die Probe mit dem Eichzusatz, Kurve 2 ist dieselbe Probe allein; die Einwaagen waren 0,5038 g, der Eichzusatz betrug 1 mg Mn. Der Mn-Gehalt x von 0,73% ergibt sich nach der Formel

$$x = \frac{100 \cdot a \cdot h_2}{(h_1 - h_2) \cdot m}\,\%,$$

wobei a den Eichzusatz, m die Einwaage und h_1, h_2 die Stufenhöhen be-

deuten. Diese Methode eignet sich für nickelfreie Al-Legierungen, die mehr als 0,04% Mn enthalten; bei der Bestimmung stören Cu, Fe und Zn nicht.

a) Manganbestimmung in Zn-Legierungen.

Erforderliche Reagenzien:

1. Salzsäure, Wasserstoffperoxyd, Sulfit, Metol und Gelatine, wie oben.
2. Ammoniak: 500 ml konz. Ammoniak und 20 ml gesättigte Sulfitlösung in 1000 ml.
3. Cyanid: 326 g KCN und 20 g NaOH in 1000 ml.
4. Natronlauge: 40 g NaOH und 5 ml Sulfitlösung in 100 ml.

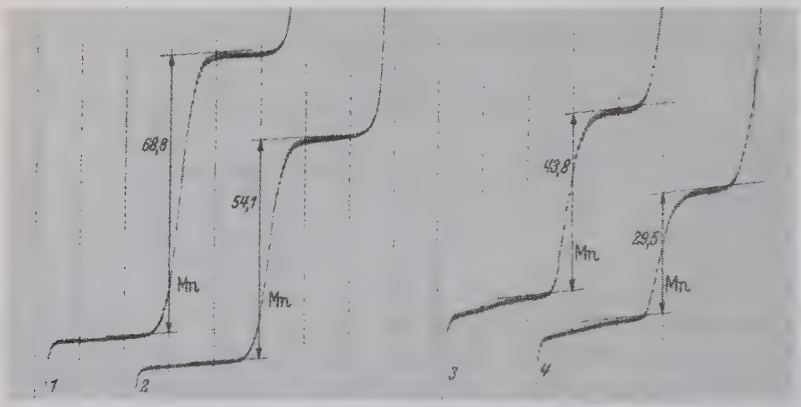


Abb. 9

Kurve 1. Eine Al-Umschmelzlegierung mit dem Eichzusatz (1 mg Mn), E = $^1/_{30}$.
,, 2. Dieselbe Probe allein, Mn = 73%, E = $^1/_{30}$.
,, 3. Eine Zn-Legierung mit dem Eichzusatz (1 mg Mn), E = $^1/_{30}$.
,, 4. Dieselbe Probe allein, Mn = 0,41%, E = $^1/_{30}$.

Die Einwaage von 0,5 g wird in ein 50 ml-Meßkölbchen gebracht und hier in 8 ml Salzsäure (1 : 1) gelöst; nach Zugabe von 5 bis 20 Tropfen Perhydrol und nach kurzem Aufkochen wird die Lösung ein wenig abgekühlt; die noch warme Lösung wird mit 2 ml Sulfit- und 3 ml Metollösung versetzt. Nach weiterer Zugabe von 10 ml Ammoniak rührt man die Lösung gut um, kühlt in kaltem, fließendem Wasser bis auf Zimmertemperatur ab und fügt sofort 15 ml Cyanid-, 5 ml Natriumhydroxyd- und 1 ml Gelatine-Lösung hinzu. (Nach jeder Zugabe umrühren!) Endlich wird die Lösung mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt und durchgemischt. Die Aufnahme und die quantitative Auswertung führt man ebenso wie bei den Al-Legierungen durch. Abb. 9 zeigt die Analyse einer manganhaltigen Zinklegierung: Kurve 3 ist die Probe mit dem Eichzusatz (1 mg Mn), Kurve 4 die Probe allein; die Einwaagen waren 0,5012 g, der Mangangehalt betrug 0,411%. Die colorimetrische und die titrimetrische Kontrollanalyse ergaben 0,41 bzw. 0,407% Mn. Die Methode eignet sich für nickelfreie Zn-Legierungen, die nicht unter 0,04% Mn enthalten; Cu, Zn und Fe stören nicht.

Zusammenfassung.

Es wurde ein polarographisches Verfahren gefunden, nach dem man Kupfer, Zink und Mangan in Aluminium- und Zinklegierungen schnell und direkt bestimmen kann. Es wurden folgende Methoden beschrieben:

1. Kupferbestimmung in Al-Legierungen (0,03 bis etwa 10% Cu).
2. Kupferbestimmung in Zn-Legierungen (0,03 bis etwa 10% Cu).
3. Zinkbestimmung in kupferarmen Al-Legierungen (0,1 bis etwa 15% Zn).
4. Zinkbestimmung in kupferreichen Al-Legierungen (0,007 bis etwa 4% Zn).
5. Manganbestimmung in Al-Legierungen (0,04 bis etwa 4% Mn).
6. Manganbestimmung in Zn-Legierungen (0,04 bis etwa 4% Mn).

Die Probe wird in ein Meßkölbchen gebracht und in diesem einzigen Gefäß die Lösung durch Zugabe der nötigen Stoffe ohne Trennungen zum Polarographieren vorbereitet. Bei diesem Verfahren stören die anderen Legierungsbestandteile nicht. Alle Kurven, alle Messungen und alle Ergebnisse wurden mit der polarographischen Apparatur der Firma Dr. V. Nejedlý, Prag-Wokowitz, erhalten.

Literaturverzeichnis.

[1] Semerano, G.: Angew. Chem. **55**, 351 (1942). – [2] Jablonski, F. u. H. Moritz: Aluminium **25**, 291 (1943). – [3] Spalenka, M.: diese Ztschrft **126**, 49 (1943). – [4] Heyrovsky, J.: Polarographie, S. 325 (1941). – [5] Strubl, R.: Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **10**, 466 (1938); (s. auch Heyrovský, J.: Polarographie, S. 346/47 [1941]). – [6] Heyrovský, J.: Polarographie, S. 331 (1941). – [7] Verdier, E. T.: Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **11**, 233 (1939). – [8] Maassen, G.: Angew. Chem. **50**, 375 (1937); vgl. diese Ztschrft **114**, 353 (1938). – [9] Hohn, H.: Chemische Analysen mit dem Polarographen, S. 84 (1937). – [10] Heyrovský, J.: Polarographie, S. 309 (1941).

Hochempfindliche Versuchsanordnung zur Beobachtung qualitativer Reaktionen.

Von

Georg Skalos, Athen.

(Aus dem II. Chem. Laboratorium der Universität Wien, Direktor Prof. E. Späth).

(Eingegangen am 15. Mai 1944.)

In der analytischen Chemie, in der man es mit Anionen- und Kationen-Reaktionen in sehr verdünnten Lösungen und in gewöhnlichen Reaktionsgläsern zu tun hat, haben Versuche bereits erwiesen, daß die durch das Reagens eintretende Färbung nicht immer charakteristisch genug ist. In

manchen Fällen ist die Färbung so unscharf, daß man aus ihr nichts Sicheres über die Natur der betreffenden Substanz aussagen kann.

Abb. 10
Testscheiderohr.

In solchen Fällen müssen wir andere Methoden anwenden; wenn der betreffende Fall das nicht zuläßt, ist man gezwungen, einen Vergleich mit einer Blindprobe zu machen.

Wenn wir den Vergleich ausführen wollen – selbstverständlich ohne die Anwendung eines Colorimeters –, so haben wir zwei verschiedene Flüssigkeitssäulen in zwei verschiedenen Reagensgläsern zu vergleichen. Die Entfernung zwischen den beiden Reagensgläsern – mögen sie einander auch berühren und die Glaswände noch so dünn sein – stört die Genauigkeit der Beobachtung.

Die von mir im folgenden dargelegte Versuchsanordnung, die qualitativen und nicht quantitativen Zwecken dient, ist sehr einfach und hat den Zweck, obige Schwierigkeiten zu beseitigen.

Die zu prüfende Probelösung mit dem darin enthaltenen Reagens steht mit einer *praktisch* farblosen organischen Lösung in Berührung, die sich mit der Probelösung nicht mischen kann. Die Hauptsache ist, daß die beiden Flüssigkeiten sich in ein und demselben Reagensglas bzw. „Testscheiderohr" (s. Abb. 10) befinden.

Mittels dieser Anordnung haben wir die Möglichkeit, die ganz schwach gefärbte Flüssigkeit, die für sich allein keine für die Untersuchung des betreffenden Stoffes charakteristische Färbung gibt, mit einer farblosen organischen Lösung, dem Tetrachlorkohlenstoff, zu vergleichen, der in diesem Falle die Rolle der Vergleichslösung spielt.

Das Wichtigste an dieser Methode ist die *ideale* Berührung der zwei Lösungen, sowohl in Wirklichkeit als auch – was sonst nur mit prismatischer Anordnung und komplizierten Apparaten durchführbar ist – für das Auge des Beschauers.

Ausführung:

Wir nehmen ein gewöhnliches Reagensglas oder ein „Testscheiderohr", wie Abb. 10 zeigt. Wir füllen[1] das trockene Testscheiderohr bis zur Hälfte mit Tetrachlorkohlenstoff (von E. MERCK pro analysi). Die Reaktion machen wir in einem gewöhnlichen Reagensglas und gießen die ganze Probelösung samt dem Reagens mittels einer Pipette vorsichtig[2] auf die Tetrachlorkohlenstoffsäule auf.

Auf diese Art gelingt es leicht, die zu prüfende Lösung auf die Tetrachlorkohlenstoffsäule zu bringen und dann die Beobachtungen zu machen.

[1] Die Füllung mit Tetrachlorkohlenstoff geschieht mittels einer Pipette. Die Pipette wird genau lotrecht gehalten; ihre Spitze muß auf dem Boden des Testscheiderohres ruhen.

[2] Die Probelösung muß langsam und vorsichtig längs der Wand des Testscheiderohres eingefüllt werden, damit weder zwischen Rohrwand und Probelösung, noch zwischen die sich berührenden Oberflächen Luftbläschen eindringen können.

Meine Versuche haben mir neuerdings die bekannte Tatsache gezeigt, daß bei der Beobachtung so geringer Farbenunterschiede die Art und Stärke der Beleuchtung eine wesentliche Rolle spielt. Ich fand eine Anordnung der Lichtquelle, wie sie aus Abb. 11 hervorgeht, zur Beobachtung der geringen Farbeffekte am geeignetsten, bei der zerstreutes Licht im wesentlichen unter einem Winkel von 90° zur Beobachtungsrichtung auf das Testrohr trifft.

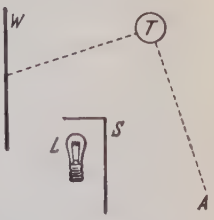


Abb. 11

Versuchsanordnung (in Aufsicht); es bedeutet. A = Auge des Beobachters, L = Lichtquelle, S = Schirm, zur Verhinderung direkter Beleuchtung, T = Testscheiderohr, W = weiße reflektierende Wand.

Diese Anordnung bietet außerdem bei Beobachtungen von Niederschlägen dieselben Vorteile wie die Ausnützung des Tyndall-Effektes in der Nephelometrie. Über die zweckmäßige Intensität der Lichtquelle kann ich keine allgemein gültigen Angaben machen; sie hängt von Konzentration, Art und Farbe der zu beobachtenden Probe ab, ist aber von wesentlicher Bedeutung.

Besonders wenn die Probelösung eine weiße Färbung (Fällung) zeigt, die sonst schwer zu beobachten ist, z. B. bei der Reaktion von $Ag^{\cdot}$ mit Cl'-Ion, oder von $Ba^{\cdot\cdot}$ mit SO_4'' oder in ähnlichen Fällen, gibt obige Methode ausgezeichnete Resultate.

Bei der Beobachtung von Niederschlägen ergibt sich eine Möglichkeit zu weiterer Empfindlichkeitssteigerung, wenn man dafür sorgt, daß sich der ursprünglich suspendierte Niederschlag an der Grenzfläche der beiden Phasen zusammensetzt und dadurch einen farbigen Ring bildet. Dies kann man erreichen, indem man die Probe längere Zeit absitzen läßt, oder viel rascher durch Zentrifugieren in einem Zentrifugenröhrchen. So werden auch kleinste Niederschlagsmengen gut sichtbar.

Im vorausgehenden habe ich nur von Tetrachlorkohlenstoff als Vergleichsflüssigkeit gesprochen, da er für die meisten Fälle geeignet ist. Prinzipiell kann aber jede andere Flüssigkeit verwendet werden, die nachstehende Bedingungen erfüllt:

1. Sie muß praktisch farblos sein,

2. sie darf keine Reaktion mit der Probelösung geben,

3. sie darf sich in der Probelösung nicht auflösen und sich nicht mit ihr mischen.

Die Unterschiede im Brechungsindex stören nicht, weil die Beobachtung, wie sie in Abb. 11 dargestellt ist, nicht bei durchfallendem Licht gemacht wird.

Wenn die verwendete Glassorte eine leichte Färbung besitzt, wie das im Handel oft vorkommt, so spielt das in unserem Falle keine Rolle, da ja beide Flüssigkeitssäulen unter denselben Bedingungen beobachtet werden.

Ich führte nachstehende Reaktionen nach dieser Methode durch und beobachtete dabei eine *erhebliche Steigerung* der Empfindlichkeit:

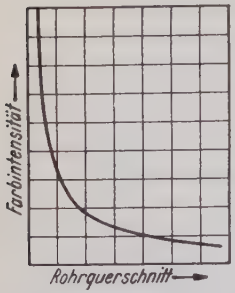
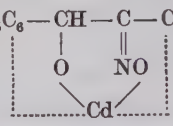


Abb. 12

Abhängigkeit der Farbintensität vom Querschnitt des Rohres.

1. Barium mit Schwefelsäure, weißes Bariumsulfat,
2. Silber mit Chlor-Ion, weißes Silberchlorid,
3. Blei mit Schwefelwasserstoff, schwarzes Bleisulfid,
4. Mangan mit Ammoniumsulfid, fleischfarbiges MnII-sulfid,
5. Nickel mit Dimethylglyoxim, rosenrotes Nickeldimethylglyoxim,
6. EisenIII mit Kaliumrhodanid, gelbrotes EisenIII-rhodanid,
7. EisenIII mit Kalium-EisenII-cyanid, Berlinerblau,
8. Uran mit Kalium-EisenII-cyanid, rotbraunes $(UO_2)_2[Fe(CN)_6]$ UranyleisenII-cyanid,
9. KupferII mit Alkalihydroxyden, hellblaues KupferII-hydroxyd,
10. Cadmium mit Benzoinoxim, Grünfärbung durch Bildung der Verbindung



Von Zahlenangaben sehe ich ab, da diese von der beobachteten Schichtdicke, also dem Querschnitt des Testrohres abhängen. Hat man Testrohre verschiedenen Querschnittes zur Verfügung, dann kann man unter ihnen zweckmäßig nach der Menge der vorhandenen Probelösung wählen, indem man eine möglichste Breitenausdehnung der zu beobachtenden Schicht anstrebt (s. Abb. 12), soweit dies die störenden Einflüsse der Oberflächenspannung und Capillarität erlauben (s. Abb. 13).

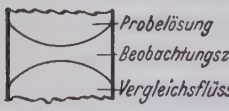


Abb. 13

Vergrößerung der Berührung der beiden Flüssigkeitssäulen.

Mit Hilfe dieser Anordnung erzielen wir eine Erhöhung der Empfindlichkeit, durch welche die subjektive Beobachtung außerordentlich erleichtert wird. Wahrscheinlich hängt das auch mit der physiologischen Beschaffenheit unseres Auges zusammen.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode beschrieben, die erlaubt, bei Farb- und Fällungsreaktionen mit sehr geringen Substanzmengen die Beobachtung dadurch empfindlicher und verläßlicher zu gestalten, daß eine mit der Reaktionslösung nicht mischbare, praktisch farblose Substanz die Rolle der Vergleichslösung übernimmt. Die Probelösung wird mit dieser Substanz in einem „Testscheiderohr" unterschichtet. Die für die Beobachtung günstigste Anordnung wird beschrieben.

Eine spektrophotometrische Methode zur Analyse von Vitamin B_1 mit p-Acetyl-phenyldiazoniumchlorid in pharmazeutischen Präparaten.

Von

Mario Lodi.

(Eingegangen am 29. November 1943.)

In den letzten Jahren sind zur Bestimmung des Gehaltes an Vitamin B_1 verschiedene Reaktionen gefunden worden, welche die Anwendung colorimetrischer und fluorometrischer Methoden gestatten.

H. W. Kinnersley und R. A. Peters[1] bestimmen Vitamin B_1 auf colorimetrischem Wege und benutzen dabei die Intensität der roten Färbung, die sich durch die Reaktion des Aneurins mit Diazobenzolsulfonsäure (erhalten durch die Reaktion von Sulfanilsäure mit HNO_2) und Formaldehyd in alkalischer Lösung bildet.

H. Willstaedt und F. Bárány[2] finden, daß Aneurin mit 2,4-Dichlorbenzoldiazoniumchlorid (Reaktion von 2,4-Dichloranilin mit HNO_2) in alkalischer Lösung eine gelbe Färbung gibt; sie bestimmen die Intensität der Farbe des Äthers, der als Lösungsmittel bei der Extraktion der gefärbten Substanz gebraucht wird.

E. R. Kirch und O. Bergeim[3] wenden für die colorimetrische Reaktion von Vitamin B_1 das Trichloracetat des Äthyl-p-aminoazobenzols (Reaktion des Trichloracetats von Äthyl-p-aminobenzol mit HNO_2) an. Es bildet sich in alkalischer Lösung eine hellrote, mit Isoamylalkohol leicht extrahierbare Substanz, die zur Messung der Intensität der Färbung verwendet wird.

Die chemische Methode zur Bestimmung von Vitamin B_1, die heute weit verbreitet angewendet wird, beruht auf der sehr empfindlichen, durch viele Autoren abgeänderten und verbesserten Thiochrom-Reaktion von B. C. P. Jansen[4]. Nach dieser Methode wird das Aneurin mit KaliumeisenIII-cyanid in alkalischer Lösung zu Thiochrom oxydiert. Dieses weist unter der UV-Lampe eine charakteristische blaue Fluorescenz auf. Die Intensität dieser Fluorescenz wird entweder verglichen mit Standardlösungen von Thiochrom oder gemessen gegen das blaue Fluorescenzfilter (Pulfrich-Photometer mit Quarz-Quecksilberlampe mit Filter L 420 bei Vorschaltung der Euphosscheiben gegen den blauen Fluorescenz-Glasstandard BB, Carl Zeiss). Ausgewertet wird mittels einer Eichkurve, die bei genau derselben

[1] Biochem. J. **28**, 667 (1934); vgl. diese Ztschrft. **102**, 147 (1935).
[2] Enzymologia **2**, 316 (1938).
[3] J. biol. Chem. **143**, 575 (1942).
[4] Rec. Trav. chim. Pays Bas **55**, 1046 (1936).

Anordnung mit Lösungen von bekanntem Vitamin B_1-Gehalt aufgestellt wurde. Diese Methode erfordert aber eine ziemlich genaue Durchführung. Es ist nämlich eine strenge Kontrolle der Menge KaliumeisenIII-cyanid erforderlich, denn es genügt ein kleiner Überschuß des Oxydationsmittels, um das Thiochrom selbst zu zerstören und so das Resultat zu fälschen (zur Erreichung der Fluorescenzintensität sind wenigstens drei bis vier Bestimmungen notwendig). Auch der Alkaligehalt der Lösung muß kontrolliert werden, da er Einfluß auf die Intensität der Fluorescenz hat. Das fluorometrische Ablesen muß möglichst rasch geschehen, weil eine Verlängerung der Belichtung mit UV-Licht eine teilweise Zerstörung der Isobutyl-Thiochromlösung hervorruft.

H. J. PREBLUDA und E. V. MACCOLLUM[1] finden in der Reaktion von Vitamin B_1 mit p-Acetyl-phenyldiazoniumchlorid (Produkt der Reaktion von p-Amino-acetophenon mit HNO_2) ein Mittel zur Identifizierung dieses Vitamins. Es bildet sich in alkalischer Lösung eine charakteristische purpurrote Färbung, welche durch organische Lösungsmittel leicht extrahiert werden kann. D. MELNICK und HENRY FIELD[2] untersuchen die günstigsten Bedingungen dieser Reaktion und wenden zur Dosierung des Aneurins ein Mikrocolorimeter und Standardlösungen an. A. D. EMMETT, G. PEACOCK und R. A. BROWN[3] gebrauchen LOVIBOND-Tintometer für die Bestimmung der Intensität der Färbung dieser Reaktion. Durch eine colorimetrische Standardkurve, die man mit Hilfe von Aneurinlösungen bekannten Gehaltes festlegt, wird der Vitamingehalt der Versuchssubstanz bzw. -lösung gefunden.

Neben der Spezifität dieser letzten Reaktion für Vitamin B_1 und der Leichtigkeit der Ausführung gegenüber der Thiochrom-Methode, für die außerdem eine kostspielige Apparatur notwendig ist, kann man zur photometrischen Bestimmung des Gehaltes an Vitamin B_1 in pharmazeutischen Produkten das PULFRICH-Photometer (CARL ZEISS) anwenden, das ohnehin heute in chemisch-pharmazeutischen Laboratorien weit verbreitet ist.

Experimenteller Teil.

Technik.

1. Standardlösungen von Vitamin B_1.

Mit Vitamin B_1-Chlorhydrat puriss. crist. (F. HOFFMANN-LA ROCHE) bereitet man eine wäßrige Lösung, die 20 γ in 1 ml enthält. Ausgehend von dieser Lösung stellt man für die Aufstellung der photometrischen Standardkurven andere erforderliche Lösungen her, die in 3 ml 5–10–20–30–40–50–60 γ Vitamin B_1 enthalten. Diese Lösungen sind sofort nach ihrer Herstellung verbraucht worden.

[1] J. biol. Chem. **127**, 495 (1939).
[2] J. biol. Chem. **127**, 505, 515, 531 (1939).
[3] J. biol. Chem. **135**, 131 (1940).

2. Reagenslösungen.

Lösung A: 0,6 g p-Amino-acetophenon, gelöst in 9 ml konz. Salzsäure (37% HCl) und mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt (Haltbarkeit etwa 6 Monate bei Aufbewahrung im Dunkeln).

Lösung B: 23 g $NaNO_2$, gelöst in destilliertem Wasser und damit auf 100 ml aufgefüllt.

Lösung C: 20 g NaOH und 29 g $NaHCO_3$, gelöst in destilliertem Wasser und damit auf 1000 ml aufgefüllt.

3. Diazotierungsprozeß.

5 ml Lösung A mischt man mit 5 ml Lösung B, kühlt ab und hält etwa 20 Min. auf 0°. Es bildet sich p-Acetyl-phenyldiazoniumchlorid (a).

a) $CH_3 \cdot CO$–C$_6$H$_4$–$NH_2 + HONO + HCl =$

$=CH_3 \cdot CO$–C$_6$H$_4$–$N \cdot Cl + 2\,H_2O$.

(Es ist ratsam, die Lösung jedesmal frisch zu bereiten.)

4. Reagenszubereitung.

10 ml der Mischung, die p-Acetyl-phenyldiazoniumchlorid enthält, werden zu 140 ml der Lösung C hinzugefügt. Eine Purpurfärbung erscheint, die etwa 10 Min. anhält. Es bilden sich p-Acetyl-phenyldiazoniumhydroxyd und Natrium-p-acetyl-Diazotat (b).

b) $R — N_2 \cdot Cl + NaOH = R — N_2 \cdot OH + NaCl$

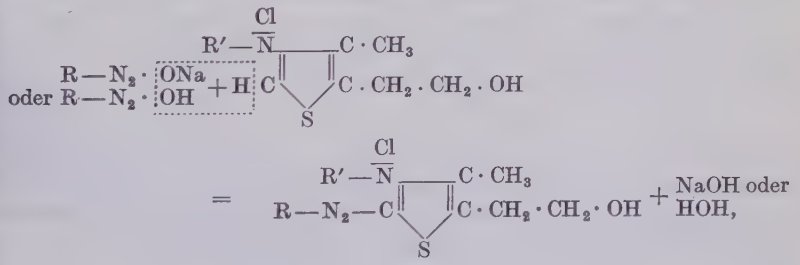
$[R — N_2 \cdot O]' + H^{\cdot} + Na^{\cdot} + OH' = R — N_2 \cdot ONa + HOH.$

(Das Reagens muß sofort verbraucht werden.)

Reaktion und Bestimmung der photometrischen Kurve.

Die Reaktion mit dem im Vitamin B_1 enthaltenen Thiazolring wird charakterisiert durch die Bildung einer purpurroten Färbung (c),

c)



wobei R′ den ganzen Aneurinrest bedeutet.

Die Färbung zeigt eine Maximalabsorption bei der Wellenlänge von 530 mμ (Abb. 14, S. 58).

Der in einem kleinen Scheidetrichter befindlichen vitaminhaltigen Lösung (3 ml) fügt man 3 ml 95%igen Äthylalkohol mit Phenol zu. (100 ml Alkohol enthalten 0,5 g kryst. Phenol, das die Reaktion begünstigt.) Nach Hinzufügen von 6 ml des Reagenses und guter Vermischung läßt man die Lösung mindestens 2 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Die Extraktion der Färbung wird ausgeführt mit 7 ml Xylol unter 2 Min. langem, kräftigem Schütteln. In Ruhe erfolgt die klare Trennung in zwei Schichten und das Ablassen der wäßrig-alkoholischen Schicht. Die Intensität der purpurroten Färbung des Xylols wird mit dem PULFRICH-Photometer gemessen, wobei runde 20mm-Küvetten und Filter S_{53} gebräuchlich sind. Die Kompensationsküvette wird mit Xylol gefüllt.

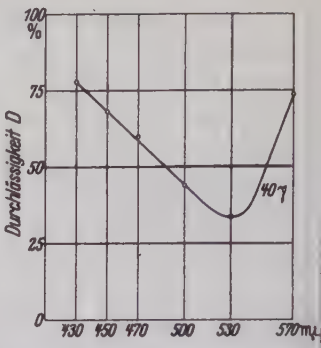


Abb. 14.
Absorptionskurve.

Man bestimmt so die Extinktion der titrierten Lösungen von Vitamin B_1, die 5–10–20–30–40–50–60 γ enthalten. Die photometrischen Ablesungen der Durchlässigkeit dieser gebräuchlichen Lösungen befinden sich zwischen 16 und 80%; in diesem Abstand hat man Garantie für Genauigkeit.

Die korrespondierenden Werte der durchgeführten Bestimmungen überträgt man (Abb. 15, S. 59) in ein Koordinatensystem, auf dessen Abscisse der Gehalt an Vitamin B_1 und auf dessen Ordinate die Extinktion auf-

Tabelle 1. *Extinktionswerte.*

Wäßrige Lösung von Vitamin B_1 1 ml = 20 γ ml	Wasser ml	Vitamin B_1 γ	Durchlässigkeit D %	Extinktion E $\log \frac{100}{D\%}$	$E^{100\,\gamma/3\,ml}_{2\,cm}$ $\frac{E \times 100}{\gamma \text{ Vitamin } B_1}$
0,25	2,75	5	86	0,065	1,30
0,50	2,50	10	74	0,131	1,31
1,00	2,00	20	53	0,276	1,38
1,50	1,50	30	40	0,398	1,33
2,00	1,00	40	29,5	0,531	1,33
2,50	0,50	50	21,5	0,668	1,33
3,00	—	60	15,8	0,801	1,33
				Durchschnitt:	1,33

getragen ist. Man erhält eine gerade Linie, die durch den Nullpunkt der Achse geht und die photometrische Kurve des Gehaltes an Vitamin B_1 darstellt. Man erhält so die Bestätigung des BEERschen Gesetzes.

Bestimmung des Gehaltes an Vitamin B_1 in pharmazeutischen Präparaten.

1. Wäßrige Lösungen (Ampullen).

Je nach dem deklarierten Inhalt wird im Meßkolben mit destilliertem Wasser auf ein solches Volumen aufgefüllt, daß 3 ml dieser Lösung etwa 20–60 γ Vitamin B_1 enthalten.

2. Tabletten.

Man behandelt mit einer genügenden Menge destilliertem Wasser, wodurch sich das Aneurinchlorhydrat löst. Das Bindemittel wird durch Filtration abgetrennt, dann wird mit Wasser nachgewaschen. Die Lösung füllt man so weit auf, daß in 3 ml etwa 20–60 γ Vitamin B_1 enthalten sind.

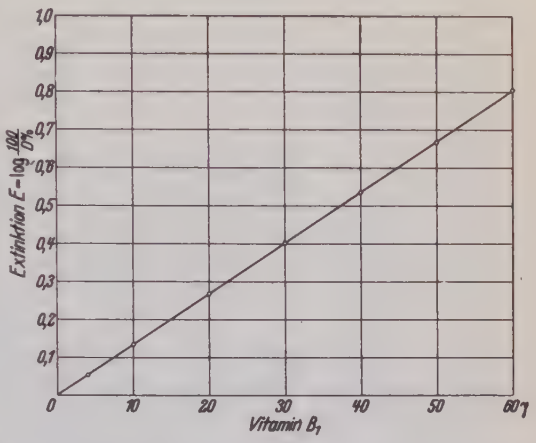


Abb. 15.
Photometrische Kurve des Gehaltes an Vitamin B_1: Vitaminhaltige wäßrige Lösung 3 ml; Reagens 6 ml; Xylol 7 ml; Küvetten 20 mm; Filter S_{53}.

Die Berechnung erfolgt als Chlorhydrat nach der Gleichung:

$$\gamma \text{ Aneurinchlorhydrat} = \text{E. V. } 25,$$

wobei E die Extinktion, die mit 20mm-Küvetten erhalten wurde, V die Milliliter wäßrige Lösung der zu analysierenden Probe bedeuten.

$$25 = \text{Faktor}\left(\frac{100}{3 \times 1{,}33}\right).$$

Durchführung der Methode beim Vorhandensein anderer Vitamine.

Das Vorhandensein anderer Vitamine wie z. B. Lactoflavin oder Riboflavin (= Vitamin B_2), Adermin oder Pyridoxin (= Vitamin B_6), Nicotinsäure (= PP-Faktor), Pantothensäure in Präparaten stört den Verlauf der Reaktion des Diazoderivates mit Aneurin nicht, wie Tabelle II zeigt, in welcher der hohe Prozentgehalt des wiedergefundenen Aneurins mitgeteilt wird.

Die Präparate, die zusammen mit Aneurin Ascorbinsäure enthalten, müssen vorher einer Behandlung unterzogen werden, um dieses Vitamin zu entfernen. Wenn dieses Vitamin in beträchtlichen Mengen vorhanden ist, so ergibt sich mit dem Diazoderivat eine farbige Reaktion, welche die normale Färbung von Vitamin B_1 stört. Notwendig ist daher die Behandlung der wäßrigen Lösung der Präparate vor dem Auffüllen mit einer wäßrigen 0,01 n Jodlösung, bis ein kleiner Überschuß dieser Lösung die wäßrige Lösung der Vitaminprobe leicht gelblich färbt.

Tabelle 2. *Bestimmung von Vitamin B_1 in Gegenwart anderer Vitamine.*

γ Vitamin						Vitamin B_1 wiedergefunden	Vitamin B_1 wiedergefunden
B_1	B_2	B_6	C	P. P.	P.-Säure	γ	%
50	—	—	—	—	—	49,5	99
50	50	—	—	—	—	48,3	96,6
30	100	—	—	—	—	28	93,3
50	—	50	—	—	—	47,2	94,4
30	—	100	—	—	—	28,4	94,6
50	—	—	100	—	—	46,5	93
50	—	—	250	—	—	46,6	93,2
50	—	—	—	50	—	48,2	96,4
50	—	—	—	200	—	47	94
50	—	—	—	—	50	48,6	97,2
30	—	—	—	—	100	28	93,3
50	30	30	100	50	30	46,3	92,6
50	50	50	250	50	50	46	92

Zusammenfassung.

Die Reaktion von Vitamin B_1 mit p-Acetyl-phenyldiazoniumchlorid gibt eine charakteristische purpurrote Färbung, die eine Maximalabsorption bei der Wellenlänge von 530 mμ zeigt.

Diese Reaktion zeigt spezifisch auch in Gegenwart anderer Vitamine die Gegenwart von Vitamin B_1 an; sie ist bei Anwendung der photometrischen Methode brauchbar, um den Gehalt an Vitamin B_1 in pharmazeutischen Präparaten zu dosieren und zu kontrollieren.

Bemerkungen zu den Reaktionen mit Quecksilberrhodanid-Ion.

Von

W. Stahl und M. Straumanis, Riga.

(Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Lettlands.)

(Eingegangen am 17. Dezember 1944.)

Zum qualitativen Nachweis des Vorhandenseins der Ionen des Zinks, Kobalts, Kupfers und des Cadmiums in einer wäßrigen Lösung wird oft das Anion $[Hg(CNS)_4]''$ gebraucht; auch unter dem Mikroskop können die entsprechenden Reaktionen durchgeführt werden. Es entstehen dabei die farblosen (weißen) Niederschläge des $Zn[Hg(CNS)_4]$ und $Cd[Hg(CNS)_4]$ oder die farbigen von $Co[Hg(CNS)_4]$ bzw. von $Cu[Hg(CNS)_4]$; noch intensiver gefärbt sind die Bodenkörper, die man beim Niederschlagen der Mischungen

von $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Co^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$, oder $Cd^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$ erhält. Über die Zusammensetzung der Niederschläge in den letzten Fällen sind mehrere Vermutungen ausgesprochen worden, unter anderem, als ob es sich hier um bestimmte Verbindungen handele (W. Böttger, F. Feigl, J. Korenman, R. Montequi u. a.). Von dem zweiten Verfasser des vorliegenden Aufsatzes sind aber zusammen mit mehreren Mitarbeitern Untersuchungen durchgeführt worden, die u. a. eine eindeutige Antwort auf die aufgeworfene Frage zu geben erlauben. In aller Kürze soll auf diese Untersuchungen hier eingegangen werden. Weiter soll nochmals die Empfindlichkeit der Reaktionen unter Berücksichtigung der optimalen Abscheidungsumstände der Niederschläge geprüft werden. Zunächst ist es aber notwendig, eine Beschreibung der Krystalle der reinen Quecksilberrhodanidverbindungen von Zink, Cadmium, Kobalt und Kupfer zu geben.

Krystallform und Farbe der reinen Verbindungen. Werden Zink-Ionen mit $[Hg(CNS)_4]''$ gefällt – man bedient sich am besten der Lösungen des reinen Kaliumquecksilberrhodanids $K_2[Hg(CNS)_4]$[1] oder der Ammoniumverbindung $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ –, so erhält man einen weißen Niederschlag des $Zn[Hg(CNS)_4]$, der unter dem Mikroskop keine bestimmte Krystallform besitzt. Bei Siedehitze und langsamem Abkühlen gelangt man aber zu win-

Abb. 16

$Zn[Hg(CNS)_4]$

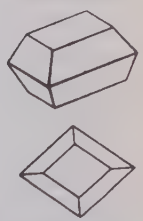
Abb. 17

$Cd[Hg(CNS)_4]$

Abb. 18

$Co[Hg(CNS)_4]$

Abb. 19



$Cu[Hg(CNS)_4]$

zigen weißen Nadeln, die unter dem Mikroskop eine ausgeprägte Krystallform aufweisen. Bei noch langsamerer Abkühlung größerer Volumina erhält man sogar etwa 1 mm lange Kryställchen[2]. Diese gehören zur ziemlich seltenen Klasse des tetragonalen Bisphenoids (s. Abb. 16).

[1] Das Fällungsreagens $K_2[Hg(CNS)_4]$ kann am besten folgendermaßen hergestellt werden: Gefälltes und durch Dekantieren gewaschenes $Hg(CNS)_2$ (aus $Hg(NO_3)_2$ und KCNS) wird in einer konzentrierten KCNS-Lösung bis zu deren Sättigung gelöst und die stark lichtbrechende, fast farblose Flüssigkeit auf einem Wasserbade bei einer Temperatur von *höchstens* 85° C (denn sonst zersetzt sich die Lösung unter Ausscheidung von HgO und schwerlöslichen, gelblichen Krystallnadeln nicht untersuchter Zusammensetzung) so lange eingedampft, bis auf deren Oberfläche feine Kryställchen erscheinen. Dann wird im Vakuumexsiccator weiter eingedampft (ohne Erwärmen) und stehen gelassen, bis auf dem Boden der Schale Krystalle erscheinen. Die ausgeschiedenen großen, farblosen Krystalle werden abgesaugt und einige Tage lang im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Darstellung des Ammoniumsalzes gelingt auf ähnliche Weise.

[2] Straumanis, M. u. E. Ence: Z. anorg. Chem. **228**, 334 (1936); Straumanis, M. u. W. Stahl: Z. physik. Chem. **193**, 97 (1943).

Mikrochemisch unter dem Mikroskop wird man somit diese Form des $Zn[Hg(CNS)_4]$ nur in den seltenen Fällen beobachten, wo die Krystallisation *langsam* erfolgt. Ist die Verbindung ganz rein, so sind die Kryställchen farblos, was bei feinen fast immer beobachtet wird. Größere Krystalle farblos zu erhalten ist schon wesentlich schwieriger, da die Ausgangslösungen sehr rein sein müssen: schon geringste Spuren von Kupfer verleihen den Krystallen eine leichte rosa Färbung, was aber beim Krystallpulver nicht zu bemerken ist. Hier zeigt sich deutlich die Tatsache, daß die Farbe einer gefärbten Verbindung um so tiefer erscheint, je größer die Krystalle sind.

Das $Cd[Hg(CNS)_4]$ löst sich in Wasser wesentlich leichter als das Zinksalz. Infolgedessen kann es bequem in größeren Krystallen erhalten werden. Die äußere Form entspricht ganz der des Zinksalzes, mit der Ausnahme, daß sich das Bisphenoid in dritter Stellung befindet[1]. Mikrochemisch lassen sich deswegen Kryställchen von ungefährem Aussehen der Abb. 17 unter dem Mikroskop oft beobachten. Werden stärkere Konzentrationen der kalten Lösungen verwandt (10%iges $K_2[Hg(CNS)_4]$ und ½-molares $CdSO_4$), so erscheinen die farblosen (weißen), feinen, nadelartigen Kryställchen sofort. Aus heißen Ausgangslösungen derselben Konzentration fallen die Krystalle erst nach dem Abkühlen aus, erreichen dann nach 5–6 Stunden eine Länge von 1 cm (bei 1 mm Dicke). Sie sind – falls vollständig rein – farblos. Geringe Mengen von Kupferionen färben auch diese Verbindung deutlich rosa, was z. B. beim Verhältnis von Cu:Cd = 1:30000 (in der Ausgangslösung) noch festgestellt werden konnte.

Die Löslichkeit des tiefblauen $Co[Hg(CNS)_4]$ ist schlechter als die des eben beschriebenen Salzes[2]. Es entsteht deshalb schon bei ziemlich geringen Konzentrationen der Ausgangslösungen als blaues Krystallpulver. Nur bei langsamer Krystallisation aus heißen Lösungen erhält man es in größeren Krystallen; ihre Form gleicht fast ganz der des Zinksalzes (Abb. 18, S. 61). Mikrochemisch unter dem Mikroskop kann die Bildung der blauen Kryställchen von einzelnen Zentren ausgehend beobachtet werden. Einzelkryställchen, so wie in Abb. 18 (S. 61) abgebildet, entstehen unter diesen Umständen nur ausnahmsweise.

Während alle drei eben erwähnten Salze ihrer Form nach und auch in der Größe der Gitterkonstanten untereinander sehr ähnlich sind[3], unterscheidet sich von diesen das $Cu[Hg(CNS)_4]$ erheblich: es ist rhombisch, schwerlöslich und intensiv grün gefärbt[4]. Beim Fällen von $Cu^{\cdot\cdot}$ in der Kälte mit $K_2[Hg(CNS)_4]$ erhält man deshalb einen gelblich-grünen, sehr feinkrystal-

[1] Straumanis, M.: Z. anorg. Chem. **233**, 201 (1937); Straumanis, M. u. W. Stahl: Z. physik. Chem. **193**, 97 (1943).

[2] Straumanis, M. u. A. Ievinš: Z. Physik **109**, 738 (1938); Straumanis, M. u. W. Stahl: Z. physik. Chem. **193**, 97 (1943).

[3] Hierzu gehört auch das rosa gefärbte, leicht lösliche $Mn[Hg(CNS)_4]$.

[4] Es wäre auch möglich, daß ihm die Formel $Hg[Cu(CNS)_4]$ zukommt.

linen Niederschlag. Fällt man in der Siedehitze und kühlt langsam, so erscheint das $Cu[Hg(CNS)_4]$ in Form kleiner, dunkelgrüner, glänzender, im polarisierten Licht stark doppelbrechender, dünner Krystallblättchen[1]. Beim langsamen Umkrystallisieren des Salzes aus größeren Mengen heißer, konzentrierter Lösungen, scheiden sie sehr schöne, dunkelgrüne, undurchsichtige (weil dicker) und relativ große Krystalle als abgestumpfte rhombische Bipyramiden aus (Abb. 19, S. 61).

Allgemeines zur Empfindlichkeit der Reaktionen. Form, Zusammensetzung und Löslichkeit der Niederschläge. In der mikrochemischen Analyse kann der Nachweis der in der Einleitung erwähnten Ionen mit dem sogenannten Reagens nach Behrens durchgeführt werden[2]. Letzteres wird hergestellt, indem man die Lösungen von $HgCl_2$ und NH_4CNS in stöchiometrischen Mengen (der Verbindung $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ entsprechend) zusammengießt und vor dem Gebrauch noch 3–4 Tage stehen läßt, da ein so hergestelltes Reagens von besserer Wirkung sei[3]. In neuerer Zeit ist nun gefunden worden, daß sich das $Co[Hg(SCN)_4]$ in NaCl-, KCl- und NH_4C-Lösungen löst, und zwar in der letzteren am besten und in der ersteren am schlechtesten[4]. Auch das $Zn[Hg(CNS)_4]$ löst sich in einer NH_4Cl-Lösung[5]. Die Empfindlichkeit der Reaktionen kann deshalb durch Verminderung der NH_4Cl-Konzentration gesteigert werden. Um das zu prüfen, soll die Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung mit dem Reagens nach Behrens, mit reinem krystallinischen $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ und ebensolchem $K_2[Hg(CNS)_4]$ untersucht werden. Ein analytisches Reagens ist dabei um so besser, je schneller es den gewünschten Niederschlag liefert. Die Güte eines Reagens kann deshalb, außer anderen Gesichtspunkten, auch nach der Zeit beurteilt werden, die nach dem Hinzufügen bis zum Erscheinen der ersten Spuren des Niederschlags vergeht. Zur Ausschaltung subjektiver Einflüsse wurde eine Lupe (10×) zur Betrachtung der Niederschläge gebraucht. Um letztere nicht mit dem Staube, der sich meistens im vorrätigen destillierten Wasser zum gewöhnlichen Laboratoriumsgebrauch befindet, zu verwechseln, wurde der blaue Niederschlag des $Co[Hg(CNS)_4]$ gewählt. Die Versuche wurden in Probierröhrchen mit 1 ml der Kobaltlösung durchgeführt.

Diese zeigten, daß ein ziemlich großer Unterschied besteht, ob man nun zur Fällung das Reagens nach Behrens gebraucht, oder sich des reinen krystallinen $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ oder des $K_2[Hg(CNS)_4]$ bedient, worauf in der Literatur nicht mit Nachdruck verwiesen worden ist[6]: fügt man z. B. zu 1 ml Co/500 (1/500 molare Lösung des Kobaltsalzes) 0,05 ml Behrens-Reagens, so erscheinen die ersten blauen Kryställchen nach 7–10 Min.; beim

[1] Straumanis, M. u. E. Ence: Z. anorg. Chem. **228**, 336 (1936).
[2] Behrens-Kley: Mikrochem. Analyse I, S. 65 (1920).
[3] Krumholz, P. u. J. V. Sanchez: Mikrochem. **15**, 114 (1934).
[4] Cuvelier, V. D. J.: Diese Ztschrft. **101**, 108 (1935).
[5] Cuvelier, V. D. J.: Diese Ztschrft. **102**, 16 (1935).
[6] Siehe z. B. Feigl, F.: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 1935.

Gebrauch von 0,03 g $K_2[Hg(CNS)_4]$ – nach ~ 2 Min., mit $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4$ – aber schon nach etwa einer ½ Min.[1]. Zwar sind die Krystalle, die sich durch die Einwirkung des Behrens-Reagens bilden, größer, es sind aber deren viel mehr (obgleich feiner), wenn mit festem $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ gearbeitet wird.

Daß mit dem Behrens-Reagens der Kobaltnachweis schwerer ausführbar ist, zeigte sich durchweg. Aus den niedriger angeführten Zahlen ist weiter zu sehen, daß das Ammoniumsalz *schneller* wirkt als das Kaliumsalz. Geht man zu noch geringeren Kobaltsalzkonzentrationen über, so wird dieser Unterschied noch größer, die Resultate schwanken aber um so stärker, je tiefer man in den Bereich der „unbestimmten Reaktionen" rückt[2]. Die Resultate der Versuche sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 1.

Ausgangslösung: 1 ml einer Co/x-molaren Lösung (bezeichnet mit [Co··]). Hinzugefügt: ~ 0,03 g fein gepulvertes, reinstes $K_2[Hg(CNS)_4]$ oder $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$. Das Erscheinen des Niederschlags nach Ablauf der angegebenen Zeit wurde mit der Lupe festgestellt.

[Co··]	γ/ml	Niederschlag erscheint mit	
		$K_2[Hg(CNS)_4]$	$(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$
1/100	589	nach ~ ¼ Min.	sofort
1/300	196	„ 1 „	nach ~ ¼ Min.
1/400	147	„ 1½ „	—
1/500	118	„ 2 „	„ ~ ½ „
1/600	98	„ 3–4 „	—
1/700	84	„ 4½–5½ Min.	—
1/800	73	„ 7–9 „	nach ~ 2 Min.
1/900	65	„ 10–13 „ *	„ 3 „
1/1000	59	„ 14–17 „	„ 4–5 „
1/1100	53	nicht mehr	„ 7–9 „
1/1200	49	„ „	„ 8–11 „

* Bis zum nächsten Tage hatten sich einige hundert Kryställchen ausgeschieden.

Trägt man die Zahlen in ein Koordinatennetz ein, so erhält man ein übersichtliches Diagramm (Abb. 20). Aus diesem läßt sich ablesen, daß die Grenze des Nachweises mit $K_2[Hg(CNS)_4]$ bei etwa 65 γ liegt, die mit dem $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ bei 50 γ Co. Die Empfindlichkeit der Reaktion läßt sich noch weiter steigern, indem man einen Tropfen der auf Co· · zu prüfenden Lösung mit einer kleinen Menge (0,1 g) trocknen $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ etwa

[1] Beim Hinzufügen des Salzes färbt sie die schwach rosa Kobaltlösung intensiver, die Farbe geht dann in die blaue über und ein blauer Niederschlag beginnt sich auszuscheiden.

[2] Emich, F.: Ber. **43**, 10 (1919); Richter, O.: Wiener Akad. Ber. math.-naturw. Kl. II (1902).

2 Min. lang reibt. Das Erscheinen einer bläulichen Farbe deutet auf die Anwesenheit von Co hin. Auf diese Weise gelingt es noch, 10 γ Co (1 Tropfen einer Co/300-Lösung) ohne eine Lupe nachzuweisen.

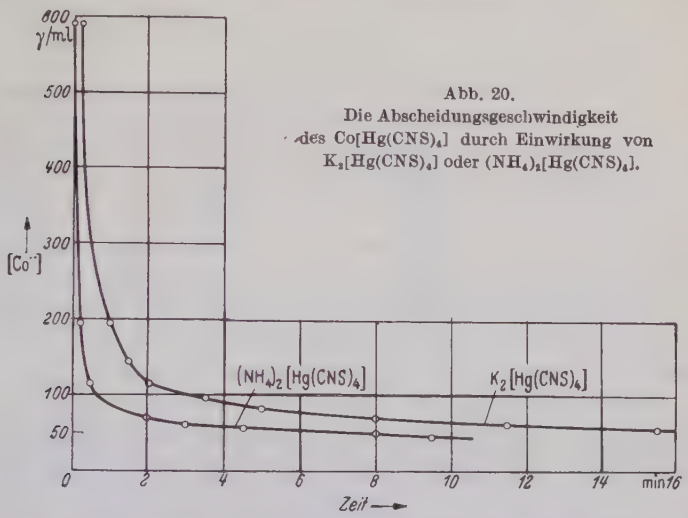


Abb. 20.
Die Abscheidungsgeschwindigkeit des $Co[Hg(CNS)_4]$ durch Einwirkung von $K_2[Hg(CNS)_4]$ oder $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$.

Die beste Wirksamkeit besitzt also das $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$, die wohl auf dessen besserer Löslichkeit beruht; dann folgt das $K_2[Hg(CNS)_4]$ und schließlich das Reagens nach Behrens. Dieser Unterschied in der Wirksamkeit besteht natürlich nur in stark verdünnten Co-Lösungen, in konzentrierteren gleicht sich dieser allmählich aus. Eine lösende Wirkung des gebildeten Ammoniumsalzes auf den Niederschlag konnte somit hier nicht festgestellt werden.

Die in Abb. 20 reproduzierten Kurven erhält man nun nicht immer: sie werden viel unregelmäßiger beim Versuch, statt des Co⁻⁻ andere, z. B. Zn-, Cu- oder Cd-Ionen, zu verwenden.

Die Empfindlichkeit der erwähnten Nachweisreaktionen kann durch Mitfällung anderer Ionen erheblich gesteigert werden. So lassen sich bekanntlich Cu⁻⁻ oder Co⁻⁻ nachweisen, indem man zu der zu prüfenden Lösung etwas Zinksalz oder Cadmiumsalz hinzufügt und dann mit dem Behrens-Reagens fällt. Ist Kupfer oder Kobalt zugegen, so erscheint ein stark gefärbter Niederschlag: rosa bis schwarzviolett – Cu[1], oder hellblau bis dunkelblau – Co[2]. Man kann auch umgekehrt verfahren und zum Nachweis von Zink der zu prüfenden Lösung etwas Cu⁻⁻ oder Co⁻⁻ hinzufügen und dann mit $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ fällen; ist Zink vorhanden, so erscheint ein rosa bis schwarzvioletter, oder ein blauer Niederschlag; bei Abwesenheit von Zink scheidet sich ein grünlicher oder überhaupt gar nichts aus[3]. Über

[1] Feigl, F.: Mikrochem. **7**, 15 (1929).
[2] Cuvelier, V.: Diese Ztschrft. **99**, 15 (1934).
[3] Kuhlberg, L.: Ukrain. chem. J. 8, 190 (1933); Chem. Zbl. **107**, I, 818 (1936).

die Zusammensetzung der Niederschläge sind verschiedene Vermutungen ausgesprochen worden: Montequi schreibt z. B. dem schwarzvioletten Kupfer-Zink-Quecksilberrhodanid die Formel $ZnCu[Hg(CNS)_4]_2$ zu[1]; Whitmore und Schneider meinen, daß bei der Fällung von $Co^{\cdot\cdot}$ und $Cd^{\cdot\cdot}$ beide Salze sich nebeneinander ausscheiden, wobei das Cd-Salz blau gefärbt ist[2] usw. (s. auch F. Feigl, J. Korenman).

Die Verfasser vorliegender Schrift fanden nun, daß es sich hier nur um eine *Substitutions-Mischkrystallbildung* handelt, indem die Gastkomponente unter starker Färbung oder Farbvertiefung sich in den Wirtskrystall einlagert oder umgekehrt. *Die Mitfällung beruht hier somit auf Mischkrystallbildung.* Wird z. B. Zink in Gegenwart von etwas Kupfer mit Ammoniumquecksilberrhodanid gefällt[3], so werden die Kupferionen regellos in das Gitter des $Zn[Hg(CNS)_4]$ an Stelle des Zinks unter starker Färbung eingebaut. Die Zusammensetzung des Bodenkörpers läßt sich deshalb ganz allgemein angeben: $(Zn, Cu)[Hg(CNS)_4]$, wobei die Summe Zn + Cu immer ein Grammion beträgt. Ist die Menge des eingebauten Zinks oder Kupfers bekannt, so läßt sich auch eine genauere Formel schreiben, z. B. ($\frac{1}{4}$ Cu, $\frac{3}{4}$ Zn)$[Hg(CNS)_4]$. Die Versuche zeigten nun, daß das Zinksalz durch Aufnahme zunehmender Kupfermengen folgendermaßen gefärbt wird (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Färbung des Mischkrystalls (Zn, Cu)[Hg(CNS)$_4$] durch steigende Kupfermengen.

1 ml Lösung enthält in γ		Zn : Cu in der Lösung	Farbe des Niederschlags
Zn	Cu		
248,8	1,25	200 : 1	rosa
247,5	2,5	100 : 1	violett
245	5	49 : 1	dunkelviolett
237,5	12,5	19 : 1	schwarzviolett
175	75	2,5 : 1	schwarz mit Stich ins Violette
125	125	1 : 1	schwarz mit Stich ins Grünliche

Bei der Konzentration 1:1 erscheinen im Bodenkörper schon die grünen Krystalle des $Cu[Hg(CNS)_4]$, die Löslichkeitsgrenze fürs Kupferion im Zinksalz ist somit schon überschritten. Röntgenographisch konnte gezeigt werden, daß sich diese zwischen 35 und 38,5 Gew.% Cu, bezogen auf Zn + Cu, oder etwa beim Verhältnis Zn:Cu = 17:1 in der Ausgangslösung befindet.

Noch intensiver ist die Änderung der Farbe, wenn im $Cd[Hg(CNS)_4]$ die die $Cd^{\cdot\cdot}$durch $Cu^{\cdot\cdot}$ ersetzt werden, wie das Tabelle 3 zeigt[4]. Bei noch größerem Kupferzusatz, als in Tabelle 3 angegeben, scheiden sich gleichzeitig auch die grünen $Cu[Hg(CNS)_4]$-Krystalle aus.

[1] Montequi, R.: Ann. Soc. Espan. Fisica. Quim. 25, 52 (1927); Chem. Zbl. 98, I, 2453, (1927).

[2] Whitmore, W. u. F. Schneider: Mikrochem. 8, 293, (1930).

[3] Siehe Anm. 2 S. 61. – [4] Siehe Anm. 1 S. 62.

Tabelle 3.

Färbung des Mischkrystalls (Cd, Cu)[Hg(CNS)$_4$] durch steigende Kupfermengen. Zu 10 ml (0,6179 g Cd enthaltend) einer heißen $CdSO_4$-Lösung wurde die berechnete Menge $CuSO_4$ hinzugegeben (1 ml = 1000 γ Cu oder 1 ml = 1 γ Cu).

Cd : Cu in Gew.einheiten	Cu in Gewichtsprozent bezogen auf Cu + Cd	Cu in Gewichtsprozent bez. auf Cd [Hg(CNS)$_4$]	Farbe
1 : 0	0	0	weiß
30 000 : 1	0,00333	0,000685	blaß-rosa
20 000 : 1	0,005	0,00103	rosa
10 000 : 1	0,01	0,00206	deutlich rosa
2 000 : 1	0,05	0,0103	dunkler rosa
1 000 : 1	0,1	0,0206	rosa-violett
100 : 1	1,0	0,206	violett
75 : 1	1,333	0,275	dunkler violett
65 : 1	1,538	0,317	schwarz violett

Beim Verhältnis Cd:Cu = 65:1 (in der Ausgangslösung) ist somit die Grenze der Löslichkeit der Cu$^{\cdot\cdot}$ im Krystall erreicht. Etwa dasselbe konnte auch auf röntgenographischem Wege ermittelt werden: Der schwarzviolette Mischkrystall enthält 1,35 Gew.% Cu bezogen auf Cu + Cd. Im vorigen Fall erhielt man aber einen schwarzvioletten jedoch erst beim Gehalt von etwa 37 Gew.% Cu (bez. auf Zn + Cu). Daraus folgt, daß der Nachweis der Cu$^{\cdot\cdot}$ mit Cd$^{\cdot\cdot}$ und [Hg(CNS)$_4$]$''$ viel empfindlicher sein müßte als mit Zn$^{\cdot\cdot}$. Doch erhält man wegen der verhältnismäßig guten Löslichkeit des Cd[Hg(CNS)$_4$] den Niederschlag erst nach einigen Stunden aus der heißen, übersättigten Lösung, was für einen analytischen Nachweis sehr unbequem ist.

Statt des Kupfers als färbendem Ion kann auch das Kobaltion verwendet werden, obgleich es für den Zinknachweis nicht so geeignet ist wie das Cu$^{\cdot\cdot}$, da es an und für sich schon einen blauen Niederschlag liefert. Der blaue zinkhaltige Bodenkörper besteht aus dem Mischkrystall (Zn,Co)[Hg[CNS)$_4$], wobei sogar das gesamte Zn durch Co, oder das gesamte Co durch Zn ersetzt werden kann, die Mischbarkeit ist hier somit eine *vollständige*[1]. Dasselbe bezieht sich auch auf die gleichzeitige Fällung von Co$^{\cdot\cdot}$ und Cd$^{\cdot\cdot}$ mit Hg(CNS)$_4$]$''$. Der entstehende (Co,Cd)[Hg(CNS)$_4$]-Krystall ist dabei viel leichter löslich als der (Co,Zn)-Mischkrystall. Auch hier wird im ersteren Fall die Färbung durch die geringsten Spuren von Kobalt hervorgerufen. So konnte festgestellt werden, daß die Krystalle schon beim Verhältnis Cd:Co = 200000:1 eine grünliche Färbung annehmen, die allerdings nur in grobkrystallinen Präparaten bemerkt werden kann[2]. Bei höheren Kobaltgehalten geht die Farbe in eine bläuliche und dann in eine blaue über.

Auch bei gleichzeitigem Fällen von Cd$^{\cdot\cdot}$ und Zn$^{\cdot\cdot}$ und von Cd$^{\cdot\cdot}$, Zn$^{\cdot\cdot}$

[1] Stahl, W. u. Straumanis, M.: Z. physik. Chem. **193**, 121 (1944).
[2] Straumanis, M. u. W. Stahl: Z. physik. Chem. **193**, 103 (1943).

und $Co^{\cdot\cdot}$ mit $[Hg(CNS_4]''$ treten Mischkrystalle auf[1], die aber auf eine analytische Verwendbarkeit nicht näher untersucht wurden.

Die gebildeten Mischkrystalle zeichnen sich nicht nur durch eine intensive Färbung aus, sondern es deformieren sich die entstehenden Kryställchen und – was analytisch viel wichtiger ist – die Niederschläge besitzen eine *schwerere Löslichkeit* als die reinen Komponenten. Das wurde auf folgende Weise bewiesen: Um die Zeiten bis zum Erscheinen der ersten Krystalle besser feststellen zu können (beobachtet wurde mit einer Lupe), wurde das minder schnell reagierende, feste $K_2[Hg(CNS)_4]$ für die Fällungsversuche gewählt. Die Resultate dieser Fällungen sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Geschwindigkeit der Ausfällung des Niederschlages $Me[Hg(CNS)_4]$; $Me = Zn, Cd, Co$ oder $Zn + Co$, $Cd + Co$, $Zn + Cd$. Gefällt: Immer mit 0,03 g festem $K_2[Hg(CNS)_4]$.

Lösungen	Me γ	Die ersten Krystalle erscheinen etwa nach .. Min.	Größere Mengen erscheinen nach .. Min.
1 ml Co/1000	59	14–17	
1 ml Zn/30000	2,2	30	
0,1 ml Co/100 + 1 ml Zn/50000	59 + 1,3	—	4–5
0,1 ml Co/100 + 1 ml Zn/70000	59 + 0,93	4	6
1 ml Cd/500	225	150 (noch kein Niederschl.)	—
1 ml Cd/250	450	18	
0,1 ml Co/100 + 1 ml Cd/250	59 + 450	7	
0,1 ml Co/100 + 1 ml Cd/500	59 + 225	22	
1 ml Zn/25000	2,6	30	
0,1 ml Zn/2500 + 1 ml Cd/250	2,6 + 450	10	
0,1 ml Zn/2500 + 1 ml Cd/500	2,6 + 225	120	

Die Tabelle zeigt deutlich, daß z. B. beim Hinzufügen von 0,03 g $K_2[Hg(CNS)_4]$, zu 1 ml Co/1000 (59 γ Co enthaltend) ein Niederschlag erst nach 14–17 Min. zu beobachten ist; unter denselben Umständen gibt 1 ml einer Zn/30000-Lösung (2,2 γ) einen Niederschlag erst nach 30 Min.; werden jedoch beide Lösungen, die etwa die obigen Co- und Zn-Mengen enthalten, zusammengegossen, so beobachtet man das Erscheinen mehrerer Kryställchen schon nach 4–5 Min. Der blau gefärbte Mischkrystall $(Zn,Co)[Hg(CNS)_4]$

[1] Straumanis, M. u. W. Stahl: Z. physik. Chem. **194**, 129 (1945).

st somit *schwerer löslich* als die beiden Komponenten. Dasselbe wird auch durch die übrigen Beispiele der Tabelle 4 gezeigt, sogar der weiße Mischkrystall $(Zn,Cd)[Hg(CNS)_4]$ ist schwerer löslich als die reinen Komponenten.

Auf der intensiven Färbung und auf der schwereren Löslichkeit der gebildeten Mischkrystalle gründet sich somit der empfindlichste Nachweis der Ionen $Cu^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$ und auch $Cd^{\cdot\cdot}$ mittels des BEHRENS-Reagens oder noch besser mittels festem $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$.

Abschließend soll die Empfindlichkeit des Nachweises der erwähnten Ionen mittels der reinen Reagentien und durch Ausnutzung der Mitfällungserscheinungen neubestimmt werden.

Die Empfindlichkeit des $Co^{\cdot\cdot}$-, $Cu^{\cdot\cdot}$-, $Zn^{\cdot\cdot}$- und $Cd^{\cdot\cdot}$-Nachweises. Bei Verwendung von 1 ml der zu prüfenden Lösung können nach Hinzufügen von festem, feinem $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ noch folgende Mengen von $Co^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Cd^{\cdot\cdot}$ nachgewiesen werden (Tabelle 5). In der Tabelle sind auch die Zahlen angeführt, die beim Gebrauch des BEHRENS-Reagens erhalten worden sind.

Tabelle 5.

Empfindlichkeit des Nachweises von $Co^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Cd^{\cdot\cdot}$ mit reinem $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$. Volumen der zu prüfenden Lösungen — 1 ml; Menge des $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ ~ 0,03 g; Wartezeit — höchstens 5 Min.; Beobachtung mit der Lupe (10×).

	Empfindlichkeit in γ/ml		
	mit festem $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$	Verdünnung	mit *Behrens*reagens
$Co^{\cdot\cdot}$ . . .	65 (10)[x]	1 : 15 000	200
$Cu^{\cdot\cdot}$ . . .	16	1 : 62 000	62[1]
$Zn^{\cdot\cdot}$ . . .	3[xx]	1 : 330 000	30[2]
$Cd^{\cdot\cdot}$ . . .	450	1 : 2 200	—

[x] 10 γ, beim Zerreiben mit festem Reagens, s. S. 65.
[xx] Krystalle erscheinen nach 1–2 Min.

Beim Nachweis derselben Ionen durch Mitfällung kann natürlich eine Steigerung der Empfindlichkeit bei Verwendung von festem $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ gegenüber dem BEHRENS-Reagens nicht beobachtet werden, weil hier eben die Fällung aus konzentrierteren Lösungen erfolgt. So gebraucht man z. B. zum Kobaltnachweise (1 ml Lösung) 1 Tropfen einer Zn/40-Lösung. Durch Hinzufügen von etwas BEHRENS-Reagens oder einer Lösung von $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ und beim Beobachten gegen einen weißen Hintergrund lassen sich noch 0,6 γ Co bei einer Verdünnung 1:1670000 nachweisen. Weitere Zahlen sind in der Tabelle 6 zusammengestellt.

[1] KORENMAN, J. M.: Diese Ztschrft. **95**, 44 (1933).
[2] KRUMHOLZ, P. u. J. V. SANCHEZ: Mikrochem. **15**, 114 (1934).

Tabelle 6.

Empfindlichkeit des Co- und Cu-Nachweises (in γ/ml) durch Mitfällung von Zn mittels des Behrens-*Reagens oder mittels $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$. 1 ml der zu prüfenden Lösung. 1 Tropfen Zn/40, 1 Tropfen Reagens.*

	Empfindlichkeit in γ/ml		nach *Korenman*[1]	
	mit *Behrens*reag.	Verdünnung		
$Co^{\cdot\cdot}$....	0,6	1 : 1 670 000	0,62	bläulich
$Cu^{\cdot\cdot}$....	0,5	1 : 2 000 000	0,5	rosa
Zum Zn-Nachweis: 1 ml Probelösung, 0,1 ml Co/100 und 0,1 ml Reagens				
$Zn^{\cdot\cdot}$....	1	1 : 500 000		bläulich bis blau

Feigl[2] gibt an, daß sich durch Tüpfeln noch 0,1 γ Cu nachweisen ließe. Wir können diese Feststellung nicht bestätigen[3].

Beim Nachweis von Zink durch Mitfällung von Kobalt ist zu beachten, daß die Kobaltlösung schon an und für sich mit dem Reagens einen blauen Niederschlag liefert, der jedoch als ein Mischkrystall $(Zn,Co[Hg(CNS)_4]$ angesehen werden könnte, obgleich vielleicht in der Analyse kein Zink vorhanden ist. Die Kobaltlösung muß deshalb *so stark verdünnt gewählt werden*, daß sie allein womöglich innerhalb von 10 Min. *keinen Niederschlag* mit dem Reagens liefert. Ist nun in der Analyse Zink zugegen, so wird der blaue Niederschlag – wegen der schwereren Löslichkeit des Mischkrystalls $(Zn,Co)[Hg(CNS)_4]$– um so schneller erscheinen, je mehr Zink in der Lösung vorhanden ist. Man verfährt am besten folgendermaßen: Zu 1 ml der zu prüfenden Lösung werden 0,1 ml (2 Tropfen) Co/100 hinzugefügt und dann ebensoviel vom Behrens-Reagens (oder $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$); erscheint dann in der Zeit von etwa 6 Min. ein bläulicher Niederschlag, so ist im ml etwa 1 γ Zn vorhanden (s. Tabelle 6); bei größeren Zinkmengen erscheint der Niederschlag schneller.

Wählt man als mitzufällendes Ion das Kupfer, so besteht die Gefahr eines Fehlnachweises des Zinks nicht, da ja das reine $Cu[Hg(CNS)_4]$ grün, der $(Cu,Zn)[Hg(CNS)_4]$-Mischkrystall jedoch blaßrosa bis schwarzviolett, je nach dem Zn- oder Cu-Gehalt, gefärbt ist (s. Tabelle 1). Die Empfindlichkeit dieses Zinknachweises ist ungefähr dieselbe.

---

[1] Korenman, J. M.: Diese Ztschrft. **95**, 44 (1933).

[2] Feigl, F.: Qualitative Analyse durch Tüpfelreaktionen.

[3] Feigl gibt an, daß beim Reagieren von 0,1 γ Cu (ein Tropfen Lösung) mit einem Tropfen einer 1% Zinkacetatlösung und einem Tropfen Behrens-Reagens ein violetter Niederschlag entsteht. Der Tropfen der Zn-Lösung enthält etwa 178 γ Zn; nach Tabelle 2 entsteht ein violetter Niederschlag bei ungefähr 100fach geringerer Menge Cu; demnach müßten im Tropfen etwa 1,78 γ Cu vorhanden sein, nicht aber 0,1 γ. Ein rosafarbiger Niederschlag würde dann etwa 0,8 γ Cu, ein hellerer noch weniger enthalten, was mit den Angaben der Tabelle 6 ziemlich übereinstimmt.

Zusammenfassung.

Die Krystallform und die Farbe der reinen Verbindungen Zn-, Cd-, Co- und Cu[Hg(CNS)$_4$] werden beschrieben.

Es wird gezeigt, daß die Empfindlichkeit des Zn-, Cd-, Co- und Cu-Nachweises gesteigert werden kann, wenn man statt des Behrens-Reagens reines, festes $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ gebraucht. Die Empfindlichkeit des Nachweises der Ionen ist in Tabelle 5 (S. 69) zu finden.

Bei gleichzeitiger Fällung von $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Co^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$ und $Co^{\cdot\cdot}$ und $Cd^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$ entstehen intensiv gefärbte Substitutionsmischkrystalle, deren Löslichkeit im Wasser geringer ist, als die der reinen Komponenten. Durch diese Eigenschaften der sich bildenden Mischkrystalle kann bekanntlich die Empfindlichkeit des Nachweises der Ionen $Cu^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Cd^{\cdot\cdot}$ noch weiter gesteigert werden.

Eine Neubestimmung der Empfindlichkeiten wurde vorgenommen (Tabelle 6, S. 70).

Mikrobestimmung des Schwefels im organischen Molekül nach dem Hydrierungs-Verfahren.

I. Mitteilung:

Die mikroanalytische Bestimmung des Schwefels.

Von

Ion Irimescu und Eugenia Chirnoagă.

(Aus dem chemisch-analytischen Laboratorium der technischen Hochschule Bukarest. Vorstand Prof. Dr. Eugen Chirnoagă.)

[Eingegangen am 14. August 1944.]

H. ter Meulen[1] hat als erster gezeigt, daß Schwefel im organischen Molekül durch Hydrierung quantitativ bestimmt werden kann. Nach der Methode von ter Meulen wird die organische Substanz in einem Wasserstoffstrom verkrackt. Die verkrackten Produkte werden weitergeleitet durch einen zur Rotglut erhitzten Kontakt aus Platin. Es entsteht quantitativ Schwefelwasserstoff, der in einem Absorptionsapparat durch Natronlauge absorbiert wird. Das gebildete Natriumsulfid wird jodometrisch bestimmt und aus dem gefundenen Wert der Gehalt der zu analysierenden Substanz an Schwefel berechnet. Die Methode ist ein Halb-Mikroverfahren (Zentigrammverfahren).

[1] Rec. Trav. chim. Pays-Bas **41**, 112 (1922); **53**, 121 (1934); vgl. diese Ztschrft. **65**, 377 (1924/25); **107**, 209 (1936).

Alice Lacourt[1] berichtet über zufriedenstellende Ergebnisse auch für das Milligrammverfahren, indem sie nach derselben Methode Schwefel in organischen Substanzen bestimmt.

W. Theilacker und W. Schmid[2] bringen eine automatische Apparatur für die Bestimmung des Schwefels in organischen Molekülen nach der ter Meulen-Methode mit dem Vorteil, daß statt Platinkontaktsternen platinierte Quarzwolle als Katalysator verwendet wird sowie ein neuartiges Absorptionsgefäß, das sich durch große Absorptionswirkung auszeichnet.

Vor kurzem berichtete K. Bürger[3] über eine neue Mikroapparatur für die Schwefelbestimmung nach dem obengenannten Verfahren, in der die organische Substanz in einem Wasserstoff-Ammoniak-Strom verkrackt wird. Der Kontakt besteht aus auf 320°C erhitztem Nickel statt Platin oder platinierter Quarzwolle. Der Verfasser betont, daß sich die Methode für Serienbestimmungen sehr gut eignet und allgemein verwendbar ist. Das gebildete Ammoniumsulfid wird weiter jodometrisch bestimmt.

Vor einigen Jahren empfahl auch E. Wiesenberger[4] eine neue Mikroapparatur für die Bestimmung des Schwefels durch Hydrierung. Der Kontakt besteht aus Platinfolien in einer originellen Einrichtung. Die Apparatur ist für Serienbestimmungen vorgesehen und hat den Vorteil gegenüber allen anderen bis heute bekannten, daß der Katalysator nach jeder Bestimmung durch Glühen im Kohlensäurestrom regeneriert wird und dadurch keine Gefahr besteht, daß seine Aktivität herabgesetzt wird. Der Verfasser beobachtet Schwierigkeiten besonders bei den Substanzen, die durch Verbrennung im Wasserstoffstrom große Mengen Kohle im Platinschiffchen ausscheiden, wie zum Beispiel Cystin. Diese Substanz gab, wie der Verfasser mitteilt, immer um 1–2% zu niedrige Ergebnisse. Um diese Abweichung zu verhindern, macht Wiesenberger den Vorschlag, die abgewogene Substanzmenge mit fein verteiltem Platin innig zu vermischen und danach die Verbrennung durchzuführen. Diese Beigabe von fein verteiltem Platin, vermutet der Verfasser, erleichtere die Verkrackung der organischen Substanz und damit die sichere Überführung des Schwefels in Schwefelwasserstoff.

Unsere Arbeit kann als ein Beitrag zur Vervollkommnung der Kenntnis der katalytischen Mikroschwefelbestimmung durch Hydrierung betrachtet werden. In der vorliegenden Mitteilung wird berichtet über die Ergebnisse, die wir mit einer neuen und sehr einfachen Apparatur nach dem Verfahren von ter Meulen gefunden haben. Von sehr großem Interesse war für uns, zuerst festzustellen, ob die Methode in der organischen Mikroanalyse allgemein anwendbar ist, ob also mit derselben Methode alle organischen Substanzen analysiert werden können, oder ob wie bei dem oxydativen Ver-

[1] Bull. Soc. chim. Belg. **43**, 93 (1934) und C. r. **203**, 1367 (1936); vgl. diese Ztschrft. **107**, 216 (1936); **117**, 354 (1939).
[2] Angew. Chem. **53**, 255 (1940).
[3] Chem. Fabrik **13**, 218 (1940).
[4] Mikrochem. **29**, 73 (1941).

fahren für die verschiedenen Klassen verschiedene Methoden anzuwenden sind, wie C. LEFEVRE und M. RANGIER[1] in einer ausgedehnten Untersuchung festgestellt haben. Zahlreiche Versuche haben uns gezeigt, daß unsere Hydrierungsmethode sich für alle organischen Substanzen eignet, abgesehen von denen, die außer Schwefel noch Metalle enthalten. Zweitens haben wir die Ursachen, die bei diesem Verfahren Schwierigkeiten ergeben können, festgestellt und dadurch die besten Bedingungen für eine genaue Bestimmung geschaffen.

Im Prinzip ist unsere Apparatur einfach; sie besteht aus folgenden Hauptbestandteilen: Einem KIPPschen Apparat für den Wasserstoff, einem Gasgeschwindigkeitsmesser nach RIESENFELD und dem Rohr aus durchsichtigem Quarz, das den Kontakt enthält. Das Quarzrohr liegt in einem elektrischen Heizofen, der für die Heizung des Katalysators bestimmt ist. Am Ende des Rohres befindet sich ein kleiner Normalschliffkonus 3/10, der die Verbindung mit dem Absorptionsapparat herstellt. Der Kontakt besteht im wesentlichen aus fein verteiltem Platin, das auf kleine Quarzröhrchen niedergeschlagen ist. Die Temperatur des Katalysators wird mittels eines elektrischen Regulators nach HERAEUS-Hanau genau zwischen 1000 und 1100° C gehalten. Diese Temperatur ist unbedingt notwendig für eine vollkommene Hydrierung des organisch gebundenen Schwefels. Unterhalb dieser Temperatur wurden unbefriedigende Ergebnisse festgestellt, und es ist interessant zu wissen, daß z. B. bei 900° für reine organische Verbindungen die Abweichung der Werte von der Theorie durchschnittlich 2–4% beträgt.

Eine andere wichtige Fehlerquelle für falsche Ergebnisse ist die Verminderung der Wirkung des Katalysators, die beobachtet wurde. Diese beruht auf der Tatsache, daß sich im Laufe der Bestimmung die Oberfläche des Katalysators mit einer dünnen Kohleschicht bedeckt, besonders wenn leicht sublimierende Substanzen zu analysieren sind.

Wie noch andere Verfasser berichtet haben, können die organischen Substanzen, die im Wasserstoffstrom verbrannt sind, in zwei Gruppen eingeteilt werden: Eine Gruppe, die während der Verbrennung eine reichliche Menge Kohle im Schiffchen abscheidet, die ähnlich wie Graphit aussieht. Die abgeschiedene Kohle hat eine gläserne Struktur und einen metallischen Glanz. Dieser Fall tritt ein besonders bei Naturstoffen, Aminosäuren oder Substanzen mit großem Molekül, die sich schwer verflüchtigen. Die zweite Gruppe besteht großenteils aus Stoffen mit kleinem Molekül, die bei der Verkrackung im Wasserstoffstrom wenig oder gar keine Kohle im Schiffchen abscheiden. Diese besitzen im allgemeinen eine größere Flüchtigkeit, sublimieren während der Verbrennung erst und setzen sich später als dünne Kohleschicht an die Wände der Röhre oder teilweise an die Oberfläche des Katalysators. In diesem Fall nimmt die Wirkung des Katalysators ab und bleibt nach längerem Gebrauch vollkommen aus. Bei Versuchen mit einer

[1] J. Pharm. Chim. [8] 21, 151 (1935).

solchen Substanz wurde festgestellt, daß nach einer Reihe von zehn Bestimmungen die Ergebnisse für die weiteren Untersuchungen immer zu niedrig sind. Die Abweichung von dem theoretischen Wert ist für die elfte Bestimmung 1–2% und vergrößert sich rasch für die folgenden. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, ist es unbedingt nötig, nach einem Arbeitstag, an dem nicht mehr als acht Analysen durchgeführt werden können, die Regenerierung des Katalysators durchzuführen. Die Regenerierung erfolgt sehr einfach: Man unterbricht den Wasserstoffstrom und bläst durch das Rohr in Gegenrichtung Atemluft, während die Katalysatorschicht und das Vorderteil des Rohres geglüht werden. In einigen Minuten ist die Operation beendigt und der Katalysator wieder tauglich für eine Reihe von zehn Bestimmungen.

In den Fällen, in denen Analysen mit Substanzen durchgeführt wurden, die bei der Verkrackung eine reiche Menge Kohle im Schiffchen abscheiden, wie z. B. Cystin, haben wir, um die beobachtete Schwierigkeit zu beseitigen, am Anfang der Bestimmung vor Beginn der Verkrackung Ammoniumnitrat p. a. der Substanz beigemengt. Man vermischt etwa 10–20 mg Ammoniumnitrat im Platinschiffchen mittels Platinnadel innig mit der abgewogenen Substanz. Dieser Zusatz von Ammoniumnitrat hat zur Folge, daß die Ergebnisse gegenüber den errechneten Werten zufriedenstellend sind, während Cystin ohne Ammoniumnitrat immer zu niedrige Werte gibt, was auch für Eiweißstoffe und Mineralöle gilt. Nach dem Zusatz von Ammoniumnitrat war die abgeschiedene Kohle nicht mehr voluminös, sondern in sehr kleinen Mengen vorhanden und erschien als dünne Schicht, die im Platinschiffchen festgehalten ist.

Bei unserer Methode wird der Schwefel nicht mehr jodometrisch, sondern durch Titrationen nach Volhard ermittelt wie folgt:

5–10 ml 0,02 n oder 0,01 n Silbernitratlösung werden in den Absorptionsapparat eingeführt. Es entsteht während der Verbrennung der Substanz Silbersulfid. Dieses wird mittels unserer Apparatur durch Filtration von dem unverbrauchten Silbernitrat getrennt. Die unverbrauchte Menge Silbernitrat wird mit Ammoniumrhodanid nach Volhard zurücktitriert. Aus der Differenz zwischen der angewendeten und der unverbrauchten Menge Silbernitrat wird die in der zu untersuchenden Substanz enthaltene Schwefelmenge berechnet.

Die Apparatur.

Die Apparatur (Abb. 21) ist einfach und besteht aus folgenden Hauptteilen: Dem Wasserstoffgenerator (einem Kippschen Apparat nach Fr. Hein[1]) mit Quecksilber-Glassinter-Ventil, das ungefähr einen Monat lang benutzt werden kann, wenn es täglich in Betrieb ist. Der Wasserstoff muß nicht un-

[1] F. Pregl-H. Roth: Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 92 (1935).

bedingt luftfrei sein, vielmehr behaupten wir, daß geringe Luftspuren die Verbrennung der Substanz erleichtern. Der Hahn H_2 hat in seiner Hahnspindel an beiden Enden der Bohrung eine etwa 4 mm weite Rille, die eine leichte Verteilung des Gases gestattet und einen etwaigen Überdruck in der Apparatur verhindert. Mit dem Hahn H_1 können wir vor Beginn der Bestimmung schnell und sicher die Luft aus dem Kippschen Apparat entfernen. Der Kippsche Apparat ist durch einen Gummischlauch mit den Gaswaschflaschen A und B verbunden. Die Gaswaschflasche A ist zu einem Drittel mit 50%iger Kalilauge gefüllt, damit Salzsäurespuren, die mit dem Wasserstoff entweichen, zurückgehalten werden. Die Gaswaschflasche B enthält zu einem Drittel eine Lösung von Kaliumdichromat in Schwefelsäure und dient zur Entfernung von anderen Verunreinigungen, die das Gas etwa enthalten kann. Ein Gasregulator C nach E. H. Riesenfeld[1], der mit der Gaswaschflasche B mittels Gummischlauchs verbunden ist, gestattet eine leichte und genaue Einstellung des Wasserstoffstromes mit 4–5 ml je Min. in der ganzen

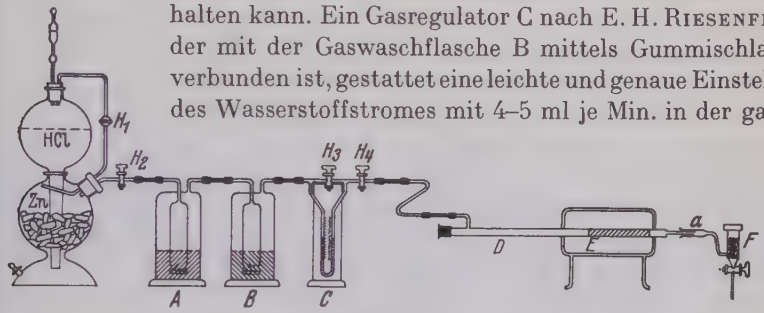


Abb. 21.

Gesamtapparatur zur Schwefelbestimmung.

A u. B = Gaswaschflasche
C = Gasregulator nach Riesenfeld
D = Hydrierungsrohr
E = elektrischer Heizofen
F = Absorptionsapparat
a = $^3/_{10}$ Mikronormalschliff.

Apparatur. Die gefundene Geschwindigkeit von 4 bis 5 ml je Min. ist genau einzuhalten, um den Schwefel quantitativ zu Schwefelwasserstoff zu hydrieren auch bei schwefelreichen Stoffen, nur ist hier der entstehende Schwefelwasserstoff aus dem Hydrierungsrohr im Absorptionsapparat nach ungefähr 30 Min. zu entfernen. Der Gasregler wird mittels Gummischlauchs mit dem Quarzrohr D verbunden. Dieses hat eine Länge von 60 cm mit einem äußeren Durchmesser von 12 bis 14 mm, ist durchsichtig und endigt in einem kleinen Normalkonus 3/10, der mit dem Absorptionsapparat verbunden wird. 2–3 cm vom Ende des Rohres beginnt die 15 cm lange Katalysatorschicht. Ihre ganze Oberfläche befindet sich im elektrischen Heizofen E. Der Ofen wird mittels Pyrometers genau auf eine Temperatur von 1000 bis 1100° C eingestellt und durch einen elektrischen Widerstandsregler der Firma Heraeus-Hanau genau auf dieser Höhe gehalten. Der Katalysator wird folgendermaßen hergestellt: Von einem dünnen Quarzrohr mit 2–3 mm

[1] Friedrich, A.: Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, S. 22 (1933).

äußerem Durchmesser werden kleine Stückchen von 5 mm Länge geschnitten. Es entstehen kleine Ringe, ähnlich denen nach Raschig. Diese werden gut mit Säure, dann mit viel Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und in einem Tiegel geglüht. Nach dem Abkühlen werden sie in einen Platintiegel mit konz. Platinchlorwasserstoffsäure-Lösung gebracht. Diese enthält 1 g Platinchlorwasserstoffsäure in 20 ml Wasser. Die Quarzringe wiegen 50 g. Der Platintiegel mit den Quarzringen und der Lösung wird in einen auf 105° C eingestellten Trockenschrank gebracht und nach dem Verdunsten der Lösung über einem starken Teclu-Brenner gut geglüht, bis keine Dämpfe mehr beobachtet werden. Nach dem Abkühlen wird der Katalysator in einer Schichtlänge von 15 cm in das Quarzrohr D eingebracht und durch zwei Quarzwollestopfen gut festgehalten. Bei der Herstellung der Schicht muß beachtet werden, daß diese nicht locker ist, daß sich also die Quarzringe gut durcheinandersetzen, damit eine große, katalytisch wirkende Oberfläche erzielt wird. Dies ist sehr einfach zu erreichen, wenn man kleine Quarzringanteile in das Quarzrohr bringt und nach Einführung eines jeden Anteils das Rohr gut schüttelt. Durch diese Operation erhält man den richtigen Hydrierungskontakt. Das so erhaltene Hydrierungsrohr muß 2–3 Stdn. im Wasserstoffstrom geglüht werden, bis eine Blindprobe keinen Verbrauch an Silbernitrat zeigt.

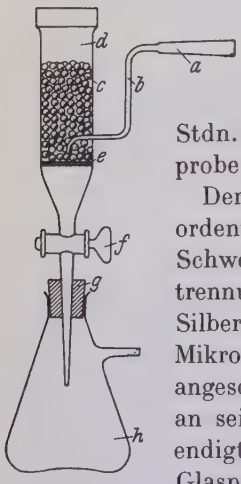


Abb. 22. Absorptionsapparat mit Filtrationsflasche.
a = $^3/_{10}$ Mikronormalhülse
b = Gaseinleitungsrohr
c = Glasperlen
d = 15 ml - Absorptionsrohr
e = poröse Glasplatte Jena G 3
f = Hahn
g = Gummistopfen
h = 100 ml-Filtrationsflasche.

Der Absorptionsapparat (Abb. 22) eignet sich außerordentlich gut für eine schnelle Absorption des entstehenden Schwefelwasserstoffs und gleichfalls für die schnelle Abtrennung des entstehenden Silbersulfids vom unverbrauchten Silbernitrat. Er besteht aus folgenden Teilen: a ist eine Mikronormalhülse 3/10, die an den Schnabel des Quarzrohres angeschmolzen ist; b ist das Gaseinleitungsrohr, das sich an seinem Ende zu einem Lumen von 1 mm verengt. Es endigt ungefähr 7–8 mm über der Oberfläche einer porösen Glasplatte Jena G 3, die ein schnelles Abfiltrieren des entstehenden Silbersulfids von der unverbrauchten Silbernitratlösung ermöglicht. Das Rohr d hat einen Inhalt von 15 ml und ist zu zwei Dritteln mit Glasperlen c gefüllt. Diese sichern eine vollkommene Absorption des Schwefelwasserstoffs und verhindern eine Verstopfung der porösen Glasplatte mit Silbersulfid während der Filtration. Der untere Teil des Apparates ist mit einem Hahn f versehen, der bei Beginn der Filtration geöffnet wird, und endigt in einem 7 cm langen zugespitzten Röhrchen, so daß die Flüssigkeit während der Filtration ruhig durchfließen kann. Das Röhrchen durchbohrt einen Gummistopfen g, durch den der Absorptionsapparat auf der Saugflasche befestigt wird. Die Saugflasche h hat einen

halt von 100 ml, ist aus Jenaer Glas und dient gleichzeitig als ltrationskolben.

Die Reagenzien.

Ammoniumnitrat. Wir arbeiteten mit fein pulverisiertem Ammoniumtrat p. a. Merck, das wir in einer Pulverflasche aufbewahren.

Zink p. a. Merck, arsenfrei, und konz. *Salzsäure* (D 1,19) p. a. dienen ur Darstellung eines für die Hydrierung geeigneten Wasserstoffs mittels es Kippschen Apparats.

Für den Katalysator benötigt man 1 g *Platinchlorwasserstoffsäure* p. a. erck, mit der eine Kontaktschicht für längeren Gebrauch hergestellt wird.

Eine 250 ml-Flasche mit 20%iger *Ammoniaklösung* reicht für zahlreiche estimmungen.

Zur Titration werden benötigt eine 0,01 n $AgNO_3$-Lösung in automatiher Mikrobürette mit Nullpunkteinstellung, eine 0,01 n Ammoniumrhodaidlösung und eine 10%ige Lösung von EisenIII-ammoniumalaun. Diese uß frei von NO und NO_2 sein und wird wie folgt bereitet: Es werden nter Erwärmen 20 g EisenIII-ammoniumalaun in 100 ml Wasser gelöst. ach dem Abkühlen wird die Lösung mit einem Gemenge von 100 ml onz. Salpetersäure und 25 ml Wasser vermischt und wieder gekocht, bis ie Mischung farblos ist. Man braucht hierzu konz. Salpetersäure (D 1,40). chließlich benötigt man eine Spritzflasche mit doppelt destilliertem Wasser.

Ausführung der Bestimmung.

Das Abwägen geschieht bei festen Substanzen in einem Mikroplatinschiffen, bei Flüssigkeiten in einer Capillare[1]. Während der Wägung bereitet an im Kippschen Apparat den Wasserstoff. Zunächst wird der Hahn H_1 veimal geöffnet, um die etwa vorhandene Luft aus dem Apparat zu entnen, damit die zweite Kugel vollkommen mit reinem Wasserstoff gefüllt . Jetzt wird der Hahn H_2 so weit geöffnet, daß mit Hilfe des Riesenldschen Gasregulators ein Wasserstoffstrom mit einer Geschwindigkeit n 4 bis 5 ml je Min. erreicht wird. Nachdem der Wasserstoff 5–10 Min. rch die ganze Apparatur geleitet worden ist, um alle Luft zu entfernen, ginnt man mit der Heizung des elektrischen Heizofens. In ½ Stde. wird erforderliche Temperatur von 1000 bis 1100° C erreicht. Jetzt kann man t der Bestimmung beginnen. Die abgewogene Substanz wird mit Amniumnitrat mittels Platinnadel im Schiffchen innig vermischt. Wir haben tgestellt, daß 1–3 mg Substanz auch für schwefelarme Substanzen auschen, um gute Ergebnisse zu erzielen. Die Menge Ammoniumnitrat, mit die Substanz vermischt wird, ist im allgemeinen 3–5mal so groß wie die

[1] F. Pregl-H. Roth: Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 62 (35).

abgewogene Menge Substanz (eine Mikrospatelspitze). Nun wird das Schiffchen in das Quarzrohr D 5 cm vor den elektrischen Ofen gebracht und der Absorptionsapparat durch Mikroschliff a verbunden. Der Absorptionsapparat wird mit 5 ccm 0,01 n $AgNO_3$-Lösung beschickt, die, wenn man 1–3 mg Einwage nimmt, auch für schwefelreiche Substanzen ausreichen. Nun kann man mit der Verbrennung anfangen. Hierfür wird ein Teclu-Brenner mit starker Flamme 3 cm weit vor das Schiffchen gebracht und in dieser Stellung belassen, bis der Inhalt des Schiffchens auf die Innenwände des Rohres sublimiert ist. (Das wurde auch bei schwer sublimierenden Substanzen beobachtet.) Dann wird der Brenner langsam nach dem elektrischen Ofen hin verschoben, während die Substanz verbrennt, ohne daß eine Explosion stattfindet, bis die ganze Strecke zum Ofen erwärmt worden ist. Diese Operation dauert 15 Min. und wird noch einmal etwas schneller als das erste Mal wiederholt, nämlich in 10 Min. Nun wird noch 10 Min. Wasserstoff durchgeleitet, um allen entstehenden Schwefelwasserstoff auszutreiben. Schon 5 Min. nach Beginn der ersten Verbrennung bemerkt man, wie sich im Absorptionsapparat Silbersulfid bildet, und dieser Vorgang ist im allgemeinen am Ende der ersten Verbrennung beendet. Der Absorptionsapparat wird jetzt herausgenommen und an die Saugflasche angeschlossen, der Hahn f geöffnet und mit Filtrieren begonnen, nachdem vorher 1 ml 20%ige Ammoniaklösung zu der zu filtrierenden Flüssigkeit gegossen worden ist. Das Filtrieren dauert 1–2 Min., dann wird der Apparat von neuem mit 5–6 ml 20%iger Ammoniaklösung und hierauf noch dreimal mit je 7–8 ml heißem, doppeltdestilliertem Wasser gewaschen, so daß am Ende der Operation die Gesamtmenge der Flüssigkeit nicht mehr als 30–40 ml beträgt. Zu dieser Flüssigkeit gibt man 1 ml konz. Salpetersäure, um alles Ammoniak zu neutralisieren, dann 2 ml EisenIII-ammoniumalaunlösung und titriert hierauf mit Ammoniumrhodanidlösung den Überschuß an Silbernitrat zurück. Die Differenz zwischen der am Anfang entnommenen Menge 0,01 n Silbernitratlösung und der am Ende der Analyse gefundenen ergibt die Menge Silbernitrat, die für die Entstehung des Silbersulfids verbraucht wurde. Aus dieser Differenz wird die in der zu untersuchenden Substanz enthaltene Menge Schwefel in Prozenten berechnet nach der Formel:

$$\log \% \text{ S} = \log \text{verbrauchte Milliliter 0,01 n } AgNO_3\text{-Lösung} + \log \frac{S^1}{2} - \log \text{Einwaage.}$$

In der Tabelle 1 (S. 79) sind einige Beleganalysen mit verschiedenen Substanzen und Einwaagen von 1 bis 2 mg angeführt.

Wie man aus dieser Tabelle ersieht, macht die Abweichung vom theoretischen Wert rund $\pm 0{,}30\%$ aus. Die Dauer einer Bestimmung beträgt un-

[1] $\log \frac{S}{2} = 1{,}20493.$

Tabelle 1.

Substanz in Milligrammen	0,01 n $AgNO_3$-Lösung ml	0,01 n NH_4CNS-Lösung ml	Verbraucht 0,01 n $AgNO_3$-Lösung ml	Schwefel gefunden %	Schwefel berechnet %	Abweichung vom theoretischen Wert %
1,735 mg Cystin ($C_6H_{12}O_4H_2S_2$)	4,95	2,05	2,90	26,79	26,69	+ 0,10
1,206 mg „ „	4,95	2,95	2,00	26,58	26,69	— 0,11
1,357 mg Prontosil album ($C_6H_8N_2O_2S$)	4,95	3,35	1,60	18,89	18,62	+ 0,27
1,700 mg „ „ „	4,95	2,95	2,00	18,85	„	+ 0,23
1,791 mg Methylenblau ($C_{16}H_{18}N_3SCl$)	4,95	3,81	1,14	10,20	10,03	+ 0,17
2,121 mg „ „	4,95	3,58	1,37	10,35	„	+ 0,32
1,913 mg Benzolsulfonsäure ($C_6H_5SO_3H + H_2O$)	4,95	2,80	2,15	18,01	18,20	— 0,19
1,917 mg „ „	4,95	2,79	2,16	18,05	„	— 0,15
1,518 mg Sulfanilsäure ($C_6H_7O_3NS$)	4,95	3,19	1,76	18,58	18,52	+ 0,06
1,274 mg „ „	4,95	3,46	1,49	18,74	„	+ 0,22
1,850 mg Thiodiglycol ($C_4H_{10}O_2S$)	5,98	2,93	3,05	26,43	26,25	+ 0,18
1,961 mg „ „	5,95	2,70	3,25	26,56	„	+ 0,31
1,724 mg Sulfosalicylsäure ($C_7H_6O_6S + 2\,H_2O$)	4,95	3,59	1,36	12,64	12,61	+ 0,03
1,704 mg „ „	4,95	3,61	1,34	12,60	„	— 0,01
1,103 mg Diorthotolylthioharnstoff ($C_{15}H_{16}N_2S$)	4,95	4,08	0,87	12,64	12,51	+ 0,13
1,209 mg „ „	4,95	3,99	0,96	12,72	„	+ 0,21
1,210 mg Diphenylthioharnstoff ($C_{13}H_{12}N_2S$)	4,95	3,90	1,05	13,91	14,04	— 0,13
1,672 mg „ „	4,95	3,46	1,49	14,28	„	+ 0,24
1,858 mg Versuchsubstanz* $C_{12}H_{17}O_4NS$	4,95	3,58	1,37	12,09	12,27	+ 0,18
1,428 mg „ „	4,95	3,90	1,05	11,78	„	— 0,49

* Wir danken an dieser Stelle Herrn Dr. V. VÂNTU für die interessante Substanz, die er uns zur Verfügung gestellt hat.

gefähr 60 Min., einschließlich der Zeit für das Abwägen der Substanz. Die Methode eignet sich sehr gut für Serienbestimmungen und es können leicht acht Bestimmungen täglich durchgeführt werden. Nicht bestimmt werden konnten mit dieser Methode Substanzen, die außer dem Schwefel noch Halogene und besonders Metalle in ihrem Molekül enthalten. Über diese Stoffe wird in einer anderen Mitteilung später berichtet werden.

Mineralöle und Petroleumderivate wurden auch analysiert, und die Methode hat für denselben Stoff übereinstimmende Werte ergeben. Wertvoll sind aber die Bestimmungen an Eiweißstoffen. Leider waren diese nicht rein, so daß wir zur Zeit nicht in der Lage sind, diese Ergebnisse zu veröffentlichen, obwohl mehrere Bestimmungen in derselben Substanz gleiche Werte ergaben. Über die Bestimmung des Schwefels in Naturstoffen soll in der nächsten Mitteilung berichtet werden.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

A. Kurtenacker. K. Fresenius.

Literatur. A. Lottermoser: *Kurze Einführung in die Kolloidchemie unter besonderer Berücksichtigung der anorganischen Kolloide.* VIII, 223 Seiten mit 66 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1944. Preis brosch. RM 9,—.

Der kolloide Zustand ist lange bekannt. Thomas Graham hat den Namen „Kolloide" im Gegensatz zu den „Krystalloiden" vor mehr als 80 Jahren geprägt. Und doch ist die Kolloidchemie der jüngste Zweig der physikalischen Chemie, der erst Anfang dieses Jahrhunderts sich durch die Arbeiten von P. P. v. Weimarn, Wolfgang Ostwald, The Svedberg, J. Perrin, R. Zsigmondy, A. Lottermoser und anderen entwickelt hat und zur Blüte gelangt ist. Wenn nun ein anerkannter Forscher wie Lottermoser eine Einführung in die Kolloidchemie gibt, so wird diese überall besonderem Interesse begegnen. Lottermoser geht von den Gas- und Lösungsgesetzen und der kinetischen Gastheorie aus, um auf die Übereinstimmung dieser Gesetze mit den für kolloide Lösungen geltenden nachdrücklich hinzuweisen. Hierauf behandelt er die Grenzfläche und die Betätigung der Grenzflächenenergie, bespricht die Nomenklatur und die Systematik, die Erkennung disperser Systeme, die Brownsche Bewegung, die Beweise

für die körperliche Existenz der Moleküle, die Bestimmung von Molekulargewichten disperser Stoffe, die optischen Nachweise der Kontinuität zwischen dispersen und molekulardispersen Systemen, die elektrische Ladung an der Grenze zweier sich berührender Gebiete, die Adsorption und ihre Gesetze, die Ultrafiltration, die Dialyse, disperse Systeme mit lyophoben und lyophilen Bestandteilen, die Elektrolytflockung von wäßrigen dispersen Systemen mit lyophoben Bestandteilen sowie die Hydrosolbildung und -koagulation durch die gleiche Ionenreaktion. In den weiteren Abschnitten werden besprochen die Beweise für die krystallinische Struktur der in den Hydrosolen enthaltenen dispersen Bestandteile, die Eigenschaften disperser Systeme mit lyophilen, dispersen Bestandteilen, die Wirkungen kolloider Lösungen aufeinander, die Wirkung erhöhter bzw. erniedrigter Temperatur auf Hydrosole, die Folgen der enormen Grenzflächenentwicklung zwischen Dispersionsmittel und dispersem Bestandteil, die Darstellung künstlicher disperser Systeme, Kondensationsmethoden, Dispersionsmethoden, Emulsionen, Schäume, Aerosole. Der letzte Abschnitt behandelt die Gasdispersionen. Namen- und Sachverzeichnis erleichtern die Orientierung.

Das Buch wird sicherlich vielen Fachgenossen willkommen sein, die sich mit kolloidchemischen Fragen vertraut machen wollen, namentlich aber den Studierenden der Chemie.

J. D'Ans, und Ellen Lax: *Taschenbuch für Chemiker und Physiker.* VIII, 1896 Seiten mit 350 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin 1943. Preis geb. RM 24,—.

Das Taschenbuch für Chemiker und Physiker, das an die Stelle des Chemiker-Taschenbuchs[1], bzw. des bekannten früheren Chemiker-Kalenders[2] getreten ist, bringt auf nahezu 1900 Seiten Dünndruckpapier in handlichem Format in einem Band eine Fülle von Material in übersichtlicher Anordnung. Die 8 großen Kapitel: Maßsysteme und Stoffanordnung – Allgemeine Konstanten und Angaben über Atome und Moleküle – Makroskopische Zahlenwerte – Astrophysik, Geophysik, Geochemie – Eigenschaften von Werkstoffen – Meßtechnische Daten – Analyse – Mathematische Tabellen – sind weitgehend unterteilt, wobei eine bislang nicht häufig gebrauchte Art der Unterteilung zur Anwendung gelangt. Statt das Kapitel 1 unterzuteilen in 1 a, 1 b usw., wird unterteilt in 11, 12, 13 usw., das Unterkapitel 11 wieder in 111, 112, 113 usw., der Abschnitt 111 dann in 1111, 1112, 1113 usw., so daß z. B. eine Tabelle im Kapitel 3 die Nummer 31212 hat. In vielen Fällen werden die Tabellen durch Erläuterungen ergänzt. Das unsere Leser besonders interessierende Kapitel Analyse bringt die von A. Schleicher bearbeiteten Abschnitte über anorganische Makro- und Mikroanalyse, einen Abschnitt über volumetrische Analysenverfahren, Abschnitte über Emissionsspektralanalyse von G. Limmer und G. Scheibe und über Absorptionsspektren von Flüssigkeiten und Lösungen von G. Scheibe, A. Schöntag und W. Wasmer ausgewählt, eine kurze Übersicht über die Methoden der Elementaranalyse organischer Verbindungen von J. Lindner, einen Abschnitt über Bitumen und verwandte Stoffe von H. Nüssel und einen solchen über

[1] Vgl. diese Ztschrft. **108**, 105 (1937).
[2] Vgl. diese Ztschrft. **101**, 39 (1935); **104**, 199 (1936).

physiologische Chemie von K. Lohmann und A. Kossel. Die Abschnitte über forensische Analyse von F. W. Netter und über Vergiftungen und Giftgefahren im Laboratorium und Betrieb von H. Engel folgen. Den Abschluß des Kapitels bilden die von W. Schuppe aufgestellten Tabellen für stöchiometrische und analytische Berechnungen. Das unentbehrliche Sachverzeichnis beschließt den Band.

Das „Taschenbuch" wird im täglichen Gebrauch im Laboratorium seine Brauchbarkeit erweisen und wird bald von einer großen Zahl deutscher Chemiker als Rüstzeug benutzt werden.

E. Müller: *Elektrochemisches Praktikum.* Siebente, unveränderte Auflage. XIX, 294 Seiten mit 96 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1944. Preis geb. RM 10,—.

Die jetzt vorliegende siebente Auflage dieses auf seinem Gebiet führenden Buches[1] ist ein unveränderter Abdruck der 2 Jahre vorher erschienenen sechsten Auflage. Nur in den Tabellen zum Aufsuchen der Reaktionen sind einige Berichtigungen vorgenommen worden. A. Kurtenacker.

Rationelle Wortabkürzungen in der analytischen Chemie bringt P. Wulff[2] in Vorschlag. Da im chemischen Schrifttum die Darstellung der Fehlergrenzen nicht einheitlich ist, was Mißverständnisse und unrichtige Angaben zur Folge hat, empfiehlt er folgende Bezeichnungen: Der Ausgangsstoff, in dem der Gehalt an irgendeinem Bestandteil bestimmt werden soll, also das zu untersuchende System, soll als U-System, der zu bestimmende Stoff als X-Stoff bezeichnet werden. So kann man dann sprechen von U-Lösung, U-Gas, U-Filtrat, U-Schmelze einerseits, von X-Gas, X-Gehalt usw. andererseits. Ist ein weiterer Stoff zu bestimmen, so soll man ihn als Y-Stoff kennzeichnen. Reagenslösungen soll man als R-Lösungen und alle Reagenzien gemeinsam als R-System bezeichnen, Vergleichslösungen bei colorimetrischen Bestimmungen als V-Lösungen, eine Mischung von U- und R-Lösung als UR-Lösung. Als entsprechende Bezeichnungen für die Analysenfehler werden vorgeschlagen A-Fehler für den absoluten Fehler, U-Fehler für den relativen Fehler. Der A-Fehler ist die unmittelbar durch das experimentelle Verfahren gegebene Unsicherheit. Diese interessiert im allgemeinen im Hinblick auf das Ergebnis weniger als die Unsicherheit in der Gehalts- oder Konzentrationsangabe, mit der die entsprechenden Angaben für den X-Stoff belastet sind. Man wird also die Unsicherheit, mit der man den X-Stoff ermitteln kann, als relativen Fehler angeben. Diesen kann man nun beziehen auf das gesamte zu untersuchende System, d. h. bei einer gewichtsanalytischen Bestimmung den Auswaage-Fehler auf die Größe der Einwaage. Für eine solche Fehlerangabe, die sich auf das zu untersuchende System bezieht und z. B. bei der technischen Gasanalyse besonders häufig benutzt wird, soll man die Bezeichnung U-Fehler nehmen. Gibt man beispielsweise bei der Leuchtgasanalyse den Methangehalt mit $6{,}0 \pm 0{,}3\%$ an, so ist 0,3% der U-Fehler der Bestimmung. Je geringer der Anteil des X-Stoffes am U-System ist, desto weniger zweckmäßig ist die Angabe des

[1] Vgl. diese Ztschrft. **121**, 355 (1941); **125**, 426 (1943).
[2] Chemie-Arbeit **66**, 137 (1943).

U-Fehlers, da schließlich der gesamte X-Gehalt, z. B. bei Gewichtsanalysen, ich der Größe des U-Fehlers nähert.

Bei analytischen Verfahren, die nicht unmittelbar absolute Werte liefern, ondern schon mit einer relativen Unsicherheit des Ergebnisses belastet sind, ezieht sich die Angabe der Unsicherheit nicht auf das U-System, sondern uf den X-Gehalt. Man sollte daher diese Fehler als X-Fehler bezeichnen. Wenn man von dem relativen Fehler einer analytischen Bestimmung spricht, neint man den X-Fehler.

Wulff hält die klare Unterscheidung zwischen X-Fehler und U-Fehler ür dringend nötig, wenn man die Ausdrucksweise scharf fassen und die nalytischen Ergebnisse klar formulieren will. Er führt u. a. folgende Beiiele aus der Literatur an, die zeigen, wie notwendig die Unterscheidung er Art der Fehlerangabe ist.

1. „... dürften Abweichungen von $\pm$ 0,1% bei der Wassergehaltsbestimnung als normale Erscheinung anzusehen sein."

Gemeint ist der U-Fehler, aber klar ist es nur für den Kenner der Verältnisse. Es sind Wassergehaltsbestimmungen denkbar, bei denen man uch einen so geringen X-Fehler erreichen könnte, z. B. bei hohen X-Gehalten.

2. „An accuracy of $\pm$ 0,003 percent was indicated for steels whose phosphorus content ranged from 0,01 to 0,11 percent."

Gemeint ist offenbar auch der U-Fehler; aus der Ausdrucksweise geht das jedoch in keiner Weise hervor. Eine Angabe des X-Fehlers würde bei der weiten Spanne im möglichen X-Gehalt den Wert des Verfahrens besser kennzeichnen.

3. „Die (spektralanalytische) Siliciumbestimmung wurde in einem Konzentrationsbereich von 0,08 bis 1,0% durchgeführt. ... Der Fehler beträgt für die Einzelanalyse $\pm$ 6% max. ..."

Die Zusammensetzung beider Sätze läßt zwar erkennen, daß es sich um einen X-Fehler handelt, wieviel kürzer wäre aber die Ausdrucksweise: „Im Konzentrationsbereich von 0,08 bis 1,0% wurde ein max. X-Fehler von 6% ermittelt."

4. „Die Analysenfehler einiger (colorimetrischer) Bestimmungen waren $-$ 0,33% ... + 0,26% und ..., ein Ergebnis, das in Anbetracht der kleinen Kobaltmengen ... bemerkenswert genau ist."

Aus dieser Darstellung ist ohne ein genaues Studium der Arbeit selbst überhaupt nicht zu entnehmen, ob X- oder U-Fehler gemeint ist.

In dem von Wulff geleiteten Laboratorium der Forschungs- und Beratungsstelle für physikalisch-chemische Betriebskontrolle und Laboratoriumstechnik der *Dechema*, Frankfurt a. M., hat sich die vorgeschlagene Ausdrucksweise bestens bewährt.

Den Vorschlägen von Wulff könnte man unbedenklich zustimmen, wenn die Buchstaben U, V und Y nicht auch chemische Symbole wären. Unter einer U-Lösung versteht der Chemiker eine Uranlösung, unter einer V-Lösung eine Vanadinlösung, während Y das Symbol für Yttrium ist. Wenn man also den Vorschlägen von Wulff folgt, muß man in Veröffentlichungen

jedesmal einen Hinweis auf die Arbeit von Wulff geben, bzw. die einzelnen Ausdrücke erklären. A. Kurtenacker.

Filtration. *Ein einfaches Gerät zur selbsttätigen Filtration* gibt A. Ph. Weber[1] an (Abb. 23). Ein Kolben ist als Mariottesche Flasche eingerichtet mit einem Heber, dessen beide Enden in einer Horizontalebene liegen. Beide Rohre haben ± 5 mm Durchmesser, die Enden sind rechtwinklig abgeschnitten. Die Öffnung steht möglichst nahe über dem Boden des Kolbens, während die Öffnung des Luftrohres *b* 1 cm über *c* und *d* steht. Nimmt man den Heber in Betrieb, so strömt die Flüssigkeit unter konstantem Druck aus, der durch das spezifische Gewicht, den Flüssigkeitsstand zwischen *b* und *d*, den Widerstand beim Strömen und den Widerstand der aus Rohr *a–b* entweichenden Luftblasen bestimmt ist. Beträgt der Höhenunterschied zwischen *b* und *d* 1 cm, so hört das Strömen der Flüssigkeit bei Zimmertemperatur und einer Heberlänge von 55 cm auf, wenn der Flüssigkeitsspiegel im Trichter auf etwa 5 mm über *d* gestiegen ist. Man kann die Strömungsgeschwindigkeit vergrößern, indem man die Differenz zwischen *b* und *c*

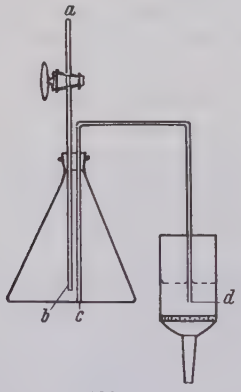


Abb. 23.

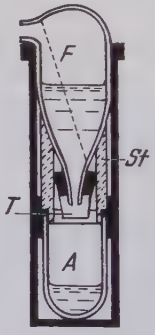


Abb. 24.

etwas vergrößert; man kann durch Regeln des Luftzutritts mittels des Hahnes bei *a* den Gang abbremsen und durch Schließen dieses Hahnes völlig unterbrechen. Will man den Kolben öffnen, so hat man zuerst den Heber mittels Saugens bei *a* zu entleeren, während man den Kolben etwas anhebt.

Einen Büchnertrichter aus Glas mit poröser Glasfilterplatte als Unterlage für Papierscheiben bringt das Jenaer Glaswerk Schott u. Gen. Jena[2] in den Handel. Die eingeschmolzenen planen Glasfilterplatten haben verglasten Rand und plangeschliffene Oberfläche, sie sind also nicht bis zum Rande porös, so daß randdichte Auflage des Papiers gewährleistet ist. Bei Filtern mittlerer Körnung G 2 ist die Reinigung sehr einfach.

Über größere Leistungen der Membranfilter durch Verwendung poröser Filterplatten berichtet F. Sartorius[3]. Er stellt fest, daß gegenüber den bisher

[1] Chem. Weekbl. **34**, 515 (1937).
[2] Chem. Ztg. **63**, 591 (1939). — [3] Chem. Ztg. **62**, 177 (1938).

üblichen Porzellansiebplatten mit Löchern von 0,5 mm Durchmesser, die zur Schonung der Membranfilter stets noch mit einer Filtrierpapierunterlage benutzt wurden, die neueren porösen Filterplatten aus Stein mit 54–60 μ Porenweite und 7 mm Stärke oder 25–35 μ Porenweite und 7 mm Stärke oder poröse Filterplatten aus Jenaer Glas von etwa 100 μ Porenweite und 7 mm Stärke wesentlich größere Durchlaufsgeschwindigkeitszahlen zeigen, wenn man bei Zimmertemperatur durch 100 qcm Fläche 100 ml destilliertes Wasser mit einem Überdruck von 1 Atm. laufen läßt. Eine Tabelle im Original zeigt, daß die günstigsten Zahlen mit der groben Steinfilterplatte und der Glasfilterplatte erreicht werden. Für präparative Zwecke wird wegen ihrer Sauberkeit die Glasfilterplatte vorzuziehen sein, für quantitatives Arbeiten leiden die porösen Platten an dem Mißstand, daß in den feinen Poren leicht ein Teil des Filtergutes hängen bleibt, was bei der Porzellansiebplatte nicht der Fall ist. K. Fresenius.

Über eine Zentrifugenvorrichtung für die Mikrogravimetrie berichtet A. Langer[1]. Nach Vorversuchen hat sich der in Abb. 24 dargestellte Apparat bewährt. Das Fällungsgefäß *F* ist unten zu einer Capillare ausgezogen, und das Ausfließen von Flüssigkeit und Niederschlag wird durch Ansaugen von Luft verhindert. Oben ist es geschlossen und nur mit einer seitlichen Öffnung versehen. Das Füllen und Leeren geschieht in waagerechter Stellung, so daß die Flüssigkeitsoberfläche der punktierten Linie entspricht. In dieser Stellung wird auch erwärmt. Es genügt dann eine Neigung wie bei dem bekannten Filterbecher nach F. Emich[2], um die Vorrichtung zum Zentrifugieren bereit zu machen. Das geschlossene Fällungsgefäß *F* wird mit dem Tiegelchen *T* in den Ständer *St* samt dem mit letzterem durch Gummibänder verbundenen Auffangeröhrchen *A* in die Metallhülse der Zentrifuge gesteckt. Der Tiegel wird auf einen Gummipfropfen aufgesetzt, so daß das Ende des Fällungsgefäßes in den Filtertiegel *T* hineinragt. Damit wird beim Zentrifugieren ein Luftpolster gebildet, das verhindert, daß sich der Tiegel ganz mit Flüssigkeit füllt. Nach dem Füllen und Stehenlassen setzt man je nach Vorschrift die ganze Vorrichtung in den Ebonitständer *St* ein, der so hergestellt ist, daß das Fällungsröhrchen und der Tiegel gut aufsitzen, so daß immer die gleiche Stellung des Tiegels gewährleistet ist und keine Deformation des Tiegels eintreten kann. Der Ständer hat am unteren Umfang eine Nute, in die das dickwandige Auffanggefäß *A* für Mutterlauge und Waschflüssigkeit mit halbkugeligem Boden paßt. Es muß genügend Flüssigkeit aufnehmen können und wird am oberen Teil mit einer Marke versehen. Die gläsernen Teile sind mit dem Ständer durch zwei breitere, fest anliegende Gummibänder verbunden, die leicht in die Zentrifugenhülse eingesetzt und herausgenommen werden können. Der Ständer ist mit einigen Löchern versehen, so daß trotz der umschließenden Gummibänder Luft aus dem unteren Gefäß entweichen kann. K. Fresenius.

---

[1] Mikrochimica Acta **3**, 247 (1938).

[2] Siehe Schwarz-Bergkampf, E.: diese Ztschrft. **69**, 336 (1926); Häusler, H.: diese Ztschrft. **64**, 362 (1924); Gorbach, G. u. M. Kostic: vgl. diese Ztschrft. **120**, 95 (1940).

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

A. Kurtenacker. Edith Kroupa.

Literatur. *Handbuch der analytischen Chemie.* Herausgegeben von R. Fresenius und G. Jander. Zweiter Teil. Qualitative Nachweisverfahren.

Band Ia. Elemente der ersten Hauptgruppe (einschließlich Ammonium). XII, 222 Seiten mit 80 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin 1944. Preis geb. RM 33,—.

Band III. Elemente der dritten Gruppe. XII, 196 Seiten mit 13 Abbildungen und 1 Tafel. Springer-Verlag, Berlin 1944. Preis geb. RM 30,—.

Von dem Handbuch der analytischen Chemie[1] liegen jetzt zwei Bände des zweiten Teils vor, der die qualitativen Nachweisverfahren behandelt.

Der Band Ia umfaßt die Elemente der ersten Hauptgruppe des periodischen Systems Wasserstoff, Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium sowie das Ammonium-Ion. Eine ausführliche Inhaltsübersicht ist jedem Kapitel, das jedesmal ein Element behandelt, vorangestellt. Die Nachweismethoden sind in den einzelnen Paragraphen jedes Kapitels übersichtlich zusammengestellt; so findet man, um ein Beispiel herauszugreifen, im Kalium-Kapitel nach einleitenden Abschnitten über das Vorkommen des Kaliums, seine Wertigkeit und sein Verhalten in der Gruppe, unterschiedliche Löslichkeit seiner Salze und Eignung der schwerlöslichen Verbindungen zum analytischen Nachweis, über Aufschlußverfahren für unlösliche Kaliumverbindungen und nach einer Übersicht über die analytische Gruppe und die Abtrennung des Kaliums von seinen Begleitern zunächst die Nachweismethoden auf spektralanalytischem Wege, dann die Reaktionen auf nassem Wege, die mikrochemischen Reaktionen und die Tüpfelreaktionen. In den einzelnen Paragraphen sind die wichtigsten Reaktionen hervorgehoben, die unwichtigen und die unsicheren Reaktionen als solche gekennzeichnet. In analoger Weise sind die Nachweismethoden in den anderen Kapiteln angeordnet; Ausnahmen bilden Ammonium-Ion und Wasserstoff. Beim Ammonium-Ion kommt ein Nachweis auf spektralanalytischem Wege nicht in Betracht und beim Wasserstoff ist die Gliederung die folgende: Nachweis auf spektralanalytischem Wege, Nachweis von freiem und nascierendem Wasserstoff, von gebundenem Wasserstoff, von Wasser sowie von Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen.

Das Kapitel Wasserstoff stammt von H. Schilling †, die übrigen Kapitel hat H. Spandau verfaßt, das Ammonium-Kapitel zusammen mit O. Tomiček. Den spektralanalytischen Nachweis hat bei sämtlichen Elementen J. van Calker bearbeitet.

Der Band III umfaßt die Elemente der dritten Gruppe des periodischen Systems, also Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Scandium, Yttrium, die Elemente der seltenen Erden (Lanthan bis Cassiopeium) und Actinium. Die Anordnung entspricht im großen und ganzen der des Ban-

[1] Vgl. diese Ztschrft. **120**, 257 (1940); **125**, 433 (1943).

des Ia. Die Kapitel Bor-Aluminium-Scandium, Yttrium und die Elemente der seltenen Erden-Actinium hat G. JANTSCH verfaßt, die Kapitel Gallium und Indium F. WEIBKE †, während das Kapitel Thallium aus der Feder von H. HECHT stammt.

Handbuch der analytischen Chemie. Herausgegeben von R. FRESENIUS und G. JANDER. Dritter Teil. Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden. Band IIb. *Elemente der zweiten Nebengruppe.* XI, 587 Seiten mit 46 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin 1945. Preis geb. RM 72,50.

Der vorliegende Band bringt die Bestimmungs- und Trennungsmethoden von Zink, Cadmium und Quecksilber. Die Kapitel Zink (220 Seiten) und Cadmium (121 Seiten) sind von HERBERT FUNK verfaßt, das Kapitel Quecksilber (246 Seiten) stammt von ERICH POHLAND und MARGARETE LEHL-THALINGER.

Die Anordnung des Stoffes ist im wesentlichen die gleiche wie in den früher erschienenen Bänden des Handbuches[1]. Bei jedem Element sind also die Bestimmungsmethoden meist nach den zugrunde liegenden Reaktionen behandelt, derart, daß gewichts-, maßanalytische,colorimetrische, nephelometrische Makro- und Mikromethoden sowie die zugehörigen Trennungsmethoden gemeinsam erörtert werden, wenn sie auf der gleichen Umsetzungsreaktion beruhen. Ein ausführliches Inhaltsverzeichnis erleichtert das Auffinden des gewünschten Verfahrens. In dem Abschnitt „Bestimmungsmöglichkeiten" sind die Methoden nach der Arbeitsweise gegliedert, also in gewichts-, maßanalytische usw. unterschieden, wobei die wichtigeren Verfahren gegenüber den weniger gebrauchten hervorgehoben werden. Unter „Eignung der wichtigsten Verfahren" ist die Einteilung nach den zur Bestimmung gelangenden Metallmengen in Makro-, Mikroverfahren und Methoden zur Erfassung kleinster Metallmengen durchgeführt. Am Schluß jedes Kapitels sind die Trennungsmethoden unter Hinweis auf das darüber in den vorangegangenen Abschnitten Gesagte erörtert. Man hat also in jedem Falle die Möglichkeit, sich rasch über das günstigste Verfahren zu orientieren. Bei allen drei Metallen nehmen die neueren Verfahren einen breiten Raum ein, bei welchen die Metallbestimmung unter Zuhilfenahme organischer Reagenzien erfolgt. Dies entspricht der Wichtigkeit, welche diese Verfahren erlangt haben. Den besonderen Verhältnissen bei Quecksilber Rechnung tragend ist hier ein umfangreicher Abschnitt eingeschaltet, in welchem die Bestimmung des Metalles in organischem Untersuchungsmaterial eingehend erörtert wird.

Die ausgedehnte Literatur über die analytische Chemie der drei Metalle ist, soweit dies auf Grund von Stichproben beurteilt werden kann, erschöpfend berücksichtigt. Für alle wichtigeren Verfahren sind genaue Arbeitsvorschriften angegeben, vielfach finden sich Hinweise auf die erzielbare Genauigkeit, Störungen durch Fremdstoffe, Fehlerquellen usw.

Der vorliegende Band reiht sich würdig an die bisher erschienenen Bände des Handbuches an. Man muß den Verfassern dafür danken, daß sie allen durch den Krieg bedingten Erschwernissen zum Trotz an der übernommenen Aufgabe weiter gearbeitet und sie schließlich zu einem guten Ende ge-

[1] Vgl. diese Ztschrft. **120**, 257 (1940); **125**, 433 (1943).

bracht haben. Auch den Herausgebern gebührt aus dem gleichen Grunde Dank; der Verleger hat in anerkennenswerter Weise für einwandfreie Ausstattung des Buches gesorgt. A. KURTENACKER.

Äußerst empfindliche Mikro-Krystallisationsreaktionen für freies und gebundenes Wismut und Antimon wurden von G. DENIGÈS[1] ausgearbeitet, der dazu die Unterschiede der sehr leicht entstehenden Trijodide, auch bei Behandlung mit Ammoniak- und Salzsäuredämpfen, heranzog. Von metallischem Wismut bringt man einige winzige Spänchen auf einen Objektträger und benetzt mit einem Tropfen einer 10%igen oder, bei sehr geringen Mengen, auch einer verdünnteren alkoholischen Jodlösung, nachdem man durch geeignete Lokalisierung der Probe auf dem Objektträger und dessen zonenweise Erwärmung einer übermäßigen Ausbreitung der Lösung vorgebeugt hat. Die Flüssigkeit wird durch entsprechende Bewegung im Mittelpunkt des Versuchsfeldes gehalten und der Objektträger nach der rasch eintretenden Stabilisierung der Flüssigkeitsoberfläche unter dauernder Bewegung über einer kleinen Flamme erwärmt. Zuerst verdampft der Alkohol und anschließend das den Rückstand dunkelrot färbende Jod; sobald das Präparat grau (oft mit leicht rötlichem Rand) erscheint, betrachtet man trocken, ohne Deckgläschen, bei 130–200facher Vergrößerung die am meisten grau erscheinenden Stellen. Man sieht verfilzte, sehr dunkle Krystallnadeln, die oftmals in Büscheln und dunkel kastanienbraunen Anhäufungen auftreten. Dazwischen finden sich rhombische und sphärische Kryställchen gleicher Farbe (bei größerer Auflösung Hexaeder oder rhombische Dodekaeder), die an gewissen Punkten vorherrschen oder fast ausschließlich vorhanden sind. Alle diese Formen kommen dem WismutIII-jodid zu, während mitunter besonders am Rand durch Oxydation entstandene scharlachrote Kryställchen von Oxyjodid auftreten. Charakteristisch für die dunklen Partikelchen ist ein Farbumschlag nach Orange bis Gelb, sofern sie Ammoniakdämpfen ausgesetzt werden. Prüft man vor Eintreten des letzteren Farbtones im Mikroskop, so bemerkt man eine Farbänderung der Nadeln und anderer brauner Partikel nach Orange oder Granatrot [Bildung von $BiJ_3 \cdot 3\,NH_3$ bzw. $Bi(NH_3J)_3$]. Wird nun nochmals wie zuvor mit 1 Tropfen Jodtinktur behandelt, so verändert sich das Präparat, je nachdem sich das Wismut zuerst völlig oder nur zum Teil mit dem Jod umgesetzt hatte, und man erkennt gegebenenfalls braune Nadeln neben den gelben bis roten Rhomben oder Hexaedern von $BiJ_3 \cdot 3\,NH_3$, die schon bei der früheren Behandlung mit Ammoniak entstanden waren. Setzt man das Präparat anschließend Salzsäuredämpfen aus, so bildet sich das Jodid zurück, dessen braune Nadeln sich unter dem Einfluß von Ammoniak erneut zu $BiJ_3 \cdot 3\,NH_3$ umsetzen. Analoge Verbindungen bilden sich auch mit primären, sekundären und tertiären Aminen. Das Trijodid löst sich in Pyridin zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Eindampfen einen roten Rückstand hinterläßt, der seinerseits mit einem weiteren Tropfen Jod-Reagens Krystalle gleicher Farbe liefert.

Wird metallisches Antimon unter den gleichen Versuchsbedingungen geprüft, so ergibt sich ein rötlicher Rückstand von AntimonIII-jodid, der

[1] Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux **77**, 65 (1939).

bei der genannten Vergrößerung gelbe bis orangerote spitzige Rhomben und außerdem kleine Hexaeder gleicher Farbe erkennen läßt, wobei eine Wiederholung der Behandlung mit Jod und nachfolgendes Eindampfen sehr gut ausgebildete Krystalle ergibt. Unter der Einwirkung von Ammoniak wird der Rückstand weiß, da die entsprechende Antimon-Ammoniak-Verbindung zum Unterschied vom Wismutsalz farblos ist. Bei Behandlung mit Salzsäuredampf erscheint dann wieder die ursprüngliche gelbrote Tönung. Auch hier zeigen Amine analoge Erscheinungen, und in Pyridin ist das AntimonIII-jodid ebenfalls unter Entfärbung löslich.

Gebundenes Wismut muß vor der Prüfung mit Jodtinktur in Trichlorid übergeführt werden, was durch Versetzen der kleinen Partikelchen auf dem Objektträger mit 1 Tröpfchen Salzsäure unter Mischen mit einem Glasstab erfolgt[1]. Nach Eindampfen über kleiner Flamme hinterbleibt bei Vorliegen von Oxyd, Carbonat oder Nitrat ausschließlich Chlorid in Form federförmiger, oft voluminöser Krystalle. Bei Anwesenheit eines nicht flüchtigen Säurerestes ergeben sich gewisse Modifikationen der Krystallform. Ohne Rücksicht darauf wird, wie für freies Wismut beschrieben, mit Jod und dann mit Ammoniak behandelt, wobei sich praktisch das gleiche Bild ergibt. Die Überführung in das Trichlorid wird überflüssig, wenn man mittels einer Jodwasserstofflösung prüft, die durch Luftoxydation fast konstante Mengen an freiem Jod enthält. Es bilden sich hier nach Abdampfen der Säure vorwiegend rote Oxyjodidkrystalle.

Gebundenes Antimon kann ebenso wie gebundenes Wismut mit Jodtinktur nach Behandlung mit Salzsäure oder unmittelbar mit Jodwasserstoff geprüft werden. Beim Vorliegen von Antimonsulfid ist die erste Ausführung wegen der leichteren Erkennung des Anions (bei Behandlung mit Salzsäure auftretende und durch Geruch und Bleiacetatpapier nachweisbare Schwefelwasserstoffentwicklung) zu empfehlen[2]. Endprodukt bei Behandlung mit Jod oder Jodwasserstoff sind gelb bis orange gefärbte Kryställchen von AntimonIII-jodid, die durch Ammoniak entfärbt werden.

In allen Fällen ist das Arbeiten mit geringsten Probenmengen angezeigt, da kompakte Rückstände sich nicht zur mikroskopischen Prüfung eignen.

Edith Kroupa.

[1] Bei dieser Behandlung kann auch das vorliegende Anion leicht festgestellt werden, wie Carbonat durch CO_2-Entwicklung, Chromat durch Bildung von Überchromsäure mit Wasserstoffperoxyd und Nitrat durch Blaufärbung nach Zugabe von Diphenylamin; Salicylsäure wird an der Violettfärbung mit sehr verdünnter EisenIII-chloridlösung erkannt.

[2] In Brechweinstein kann das Tartrat nach Benetzen mit konz. Schwefelsäure, Zugabe von Resorcin und Erwärmen durch die bei 120° auftretende, sich rasch vertiefende Rotviolettfärbung erkannt werden.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

A. Kurtenacker. Elisabeth Egenolf.

Literatur. G.-M. Schwab: *Handbuch der Katalyse. Siebenter Band: Katalyse in der organischen Chemie.* Schriftleitung: R. Criegee. Erste Hälfte IX, 815 Seiten, zweite Hälfte VI, 897 Seiten. Mit insgesamt 75 Abbildungen. Springer-Verlag, Wien 1943. Preis des Bandes geb. 198,—.

Von dem groß angelegten Handbuch der Katalyse, auf das wir an dieser Stelle[1] wiederholt hingewiesen haben, liegt der siebente Band vor, der die Katalyse in der organischen Chemie als Sondergebiet zusammenfaßt. Seines großen Umfanges wegen ist dieser Band in zwei Hälften geteilt worden. Im Hinblick darauf, daß der Organiker in dem Handbuch nicht nur Gesetze und Grundlehren, sondern vor allem unmittelbare Beobachtungen und Methoden suchen wird, ist in dem vorliegenden Band nicht der Zustand des Katalysators oder die Art seiner Wirksamkeit das Wesentliche, sondern die zu bewirkende Reaktion, der Katalyseerfolg. Der Herausgeber hat deshalb die Schriftleitung für diesen Band in die Hand eines namhaften Organikers gelegt. R. Criegee hat den Begriff der Katalyse im Hinblick auf das praktische Bedürfnis sehr weit gefaßt. Er versteht unter einem Katalysator einen Stoff, der, ohne selbst in der Bruttogleichung einer Reaktion aufzutreten, diese bezüglich Richtung oder Geschwindigkeit beeinflußt oder gar erst auslöst.

Der Band ist in drei Hauptabschnitte unterteilt. Der allgemeine Teil behandelt die Säure-Basen-Katalyse (Hermann Schmid), die Katalyse durch Komplexbildung (G. Hesse), die Katalyse durch Alkalimetalle und metallorganische Verbindungen (K. Ziegler), Peroxyde als Katalysatoren (A. Rieche) und organische Katalysatoren (G. Triem). Es werden also besonders wichtige Gruppen von Katalysatoren hervorgehoben; dabei wird der Chemismus ihrer Wirkungsweise entwickelt. Der zweite, spezielle Teil ist nach den einzelnen Reaktionen eingeteilt. Dabei wurde eine Systematik organischer Reaktionen entwickelt, die ein leichtes Auffinden der verschiedenen Reaktionsarten ermöglicht. Behandelt werden Isomerisierung (W. Theilacker), Polymerisation und Depolymerisation (J. W. Breitenbach, E. Baroni), Oxydation und Reduktion (A. Schöberl; A. Pongratz; R. Criegee; O. Neunhoeffer; E. B. Maxted; H. A. Weidlich), Anlagerungsreaktionen (R. Seka), Zerfallsreaktionen (M. Ulmann), Substitution (F. Klages), Bildung und Spaltung von Organo-oxyden (F. Klages), Kondensation unter Bildung von C—C-Bindungen ohne Abspaltung von Atomen oder Gruppen (F. Adickes und H. L. du Mont), Kondensation unter Bildung von C—C-Bindungen bei gleichzeitiger Abspaltung von Atomen oder Gruppen (H. A. Weidlich; F. Adickes; H. Hopff; K. Hasse), Polykondensationen (E. Baroni), Kondensation unter Bildung anderer als C—C-Bindungen (W. Krabbe), Vulkanisation (M. Bögemann), Elementaranalyse (J. Lindner). Der dritte Teil des Bandes gibt einen Überblick über

[1] Vgl. diese Ztschrft. **121**, 353 (1941); **124**, 111 (1942).

katalytische Prozesse in der organischen Großtechnik (H. G. Hummel) und trägt somit der wachsenden Bedeutung der Katalyse in diesem Zweig der Technik Rechnung. Ein ausführliches Sachverzeichnis, ein Verzeichnis der Katalysatoren und ein Namenverzeichnis – diese drei Register machen allein nahezu 250 Seiten aus – bilden den Abschluß des Bandes, in dem eine Unsumme von Arbeit steckt. Die organischen Chemiker werden dem Herausgeber, dem Schriftleiter, den Verfassern und dem Verlag dankbar sein, die ihnen dieses große Gemeinschaftswerk zur Verfügung gestellt haben.

W. Langenbeck: *Lehrbuch der organischen Chemie.* Fünfte verbesserte und ergänzte Auflage. XVI, 537 Seiten mit 5 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1944. Preis geb. RM 15,—.

Die rasche Folge der Auflagen des Lehrbuches der organischen Chemie von W. Langenbeck[1] zeigt am besten, wie beliebt dieses Buch ist. Jetzt liegt bereits die fünfte Auflage vor, die eine Reihe von Änderungen und Ergänzungen aufweist, ohne daß der Umfang des Buches zugenommen hat. Ihr Erscheinen ist lebhaft zu begrüßen. A. Kurtenacker.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Mit der Mikrotechnik der organischen quantitativen Analyse haben sich D. G. Foulke und F. Schneider[2] beschäftigt, und zwar haben sie eine Reihe von Gruppennachweisen für Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, die in der Makroanalyse angewendet werden, für den Mikromaßstab umgearbeitet. Elisabeth Egenolf.

Die photocolorimetrische Bestimmung von Furfurol war Gegenstand einer Arbeit von R. A. Stillings und B. L. Browning[3], und zwar wollten die Verfasser die Bedingungen ermitteln, unter denen die Bestimmung möglichst genau ist. Sie untersuchten die Reaktionen des Furfurols mit Xylidin und mit Anilin und ferner den Einfluß verschiedener Größen, z. B. der Anilinkonzentration, der Furfurolkonzentration und der Temperatur. Auf Grund der dabei gewonnenen Erkenntnisse haben sie folgende Arbeitsvorschrift angegeben: Eine 0,05–0,45 mg Furfurol entsprechende Menge der Analysenlösung pipettiert man in einen 100 ml-Meßkolben, gibt 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung zu und neutralisiert genau mit 10%iger Natronlauge. Man verdünnt mit Wasser auf etwa 40 ml, wenn nötig unter Zusatz von soviel Natronlauge, daß die Lösung schließlich 20 g NaOH je Liter enthält. Dann gibt man zu 50 ml Eisessig aus einer kalibrierten Pipette 5 g frisch destilliertes Anilin, fügt diese Mischung nach Herstellung von Temperaturgleichheit (20° C) zu der Probelösung in den Meßkolben und füllt zur Marke auf. Nun läßt man bei 20° C im Dunkeln stehen und photometriert nach 5 Min. Man vergleicht mit einem Blindversuch ohne Furfurol. Den Furfurolgehalt erhält man aus einer Tabelle, die man durch Behandeln von Furfurol-Lösungen bekannten Gehalts unter den gleichen Bedingungen gewonnen hat. Elisabeth Egenolf.

[1] Vgl. diese Ztschrft. **115**, 443 (1938/39); **121**, 371 (1941); **124**, 129 (1942).
[2] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **12**, 554 (1940).
[3] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **12**, 499 (1940).

Der Bestimmung von Hydroxylgruppen mit Grignard-Reagens haben W. Fuchs, N. H. Ishler und A. G. Sandhoff[1] die Methode von Th. Zerewitinoff[2] zugrunde gelegt, die auf der Entwicklung von Methan bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid (Grignard-Reagens) auf eine Verbindung mit aktivem Wasserstoff beruht:

$$CH_3MgJ + ROH \longrightarrow CH_4 + ROMgJ.$$

Die Verfasser haben die Methode von Zerewitinoff, die zwar rasch und einfach war, aber nicht genau arbeitete, so abgeändert, daß man nunmehr ebenso gute Ergebnisse damit erhält wie mit den gebräuchlichen Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff, Methoxyl und Wasserstoff.

Elisabeth Egenolf.

Eine vereinfachte Methode zur Bestimmung der Alkali-Labilität von Stärkeprodukten haben Th. J. Schoch und C. C. Jensen[3] bekanntgegeben. T. C. Taylor, H. H. Fletcher und M. H. Adams[4] haben zur Bestimmung der Alkali-Labilität die Menge der Jod reduzierenden Substanzen ermittelt, die während einer bestimmten Zeit der Einwirkung des Alkalis auf die Stärke entstanden waren. Dieses Verfahren war aber kompliziert und verbrauchte sehr viel Jod. Schoch und Jensen hingegen ermitteln die Alkali-Labilität auf einfachere Weise, indem sie die bei der Zersetzung der Stärke mit Alkali sich bildenden sauren Substanzen durch Rücktitration des unverbrauchten Alkalis mit Schwefelsäure unter Anwendung von Thymolblau als Indikator bestimmen.

Der Abbaugrad der Stärke, hier Alkalizahl genannt, wird ausgedrückt durch die Anzahl Milliliter 0,1 n Natronlauge, die durch 1 g Stärke während einer einstündigen Einwirkung von Alkali bei 100° C verbraucht wird.

Elisabeth Egenolf.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

A. Kurtenacker. W. Dehio.

Literatur. A. Beythien: *Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker.* 4. verbesserte Auflage. XXIV, 624 Seiten mit 15 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1944. Preis geb. RM 40,—.

Auf den „Beythien" sind die Leser unserer Zeitschrift an dieser Stelle[5] wiederholt nachdrücklich hingewiesen worden. Da die 1942 erschienene 3. Auflage des vorzüglichen Buches nach wenigen Monaten vergriffen war,

---

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **12**, 507 (1940).
[2] Vgl. diese Ztschrft. **47**, 177 (1908).
[3] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **12**, 531 (1940).
[4] Vgl. diese Ztschrft. **107**, 149 (1936).
[5] Vgl. diese Ztschrft. **84**, 140 (1931); **118**, 132 (1939/40); **125**, 457 (1943).

ist es sehr zu begrüßen, daß nach kaum Jahresfrist die neue Auflage vorliegt, die sorgfältig durchgesehen ist und auch neue Forschungsergebnisse und Verordnungen berücksichtigt. A. KURTENACKER.

Zur Bestimmung des Alkoholgehaltes von Tomatenkonserven benutzt E. I. HUBERMANN (GUBERMAN)[1] die reduzierende Wirkung des Alkohols auf Dichromat-Schwefelsäure. Man destilliert 10 g Tomatenpaste mit 125 m Wasser so lange, bis genau 100 ml übergegangen sind. Vom Destillat gibt man tropfenweise 10 ml zu einem Gemisch von 10 ml 0,2 n Dichromatlösung und 5 ml konz. Schwefelsäure und erhitzt 10 Min. lang. Dann gibt man 1,0 g KJ hinzu und titriert nach 2 Min. mit 0,1 n Thiosulfatlösung. W. DEHIO.

Zur Bestimmung der verflüssigenden Wirkung von Malz verfahren I. TEPLITZKI und L. WODJAGINA[2] in der Weise, daß sie 5 g Grünmalz in einem 200 ml-Kolben mit 100 ml Wasser versetzen und das Gemisch auf 5–7 Min. in ein Wasserbad von 75° stellen. Hat die Mischung die Temperatur von 70° erreicht, so erhält man sie 3 Min. dabei, kühlt dann rasch ab und filtriert. Andererseits verrührt man 3 g Kartoffelstärke mit einem Wassergehalt von 10 bis 15% mit 20–30 ml warmem, destilliertem Wasser, gibt 30–40 ml Wasser und 5 ml eines Acetatpuffers (p_H 4,9) hinzu, vermischt gut und erhitzt unter Umrühren auf dem Wasserbad. Hat die Mischung eine Temperatur von 80 bis 87° erreicht, so gibt man 10 ml des Malzfiltrats hinzu und erhält alles 3 Min. bei einer Temperatur von 80° unter ständigem Umrühren. Zur Ausschaltung der Fermente gibt man 1 ml n Natronlauge hinzu. Nach dem Erhitzen kühlt man schnell auf 20° ab und füllt mit destilliertem Wasser auf 100 ml auf. 10 ml der Lösung prüft man im OSTWALDschen Viscosimeter (Wasserzeit 30–60 Sek., Durchmesser der Capillare 1,2 mm) bei 20° $\pm$ 0,2°, und berechnet aus der Viscosität die verflüssigende Wirkung des Malzes. Zur Berechnung haben die Verfasser Zahlentafeln, Kurven und Formeln aufgestellt. Die Dauer der Bestimmung beträgt etwa 1 Stde. und die Genauigkeit 10%. W. DEHIO.

Zur Bestimmung des Betains in Brennereischlempe machen V. VILIKOVSKY und M. KOSTOHRYZ[3] darauf aufmerksam, daß Kartoffeln überhaupt kein Betain oder nur Spuren davon enthalten, so daß man bei praktischen Analysen darauf keine Rücksicht zu nehmen braucht. Größere Mengen davon finden sich jedoch in der Zuckerrübe, während es sonst nur in Spuren vorhanden ist. W. DEHIO.

Hefeuntersuchung. K. E. JENSEN[4] beschreibt ein Verfahren zur quantitativen *Bestimmung von Oidium Lactis in Hefe*, zu welchem Zweck er einen besonderen Nährboden, einen Natriumacetat-Ammoniumchlorid-Agar verwendet, auf dem die Hefe nicht wächst. Ebenso wird auch noch ein Ver-

[1] Problems Nutrit. (russ.) **7**, Nr. 3, 150 (1938); durch Chem. Zbl. **110**, I, 1683 (1939).
[2] Branntwein-Ind. (russ.) **16**, Nr. 3, 40 (1939); durch Chem. Zbl. **111**, I, 1584 (1940).
[3] Ann. tschechoslow. Akad. Landwirtsch. **14**, 192 (1939); durch Chem. Zbl. **110**, II, 3895 (1939).
[4] VI. Congr. int. techn. chim. Ind. agric. Budapest C. R. **2**, 174 (1939); durch Chem. Zbl. **111**, I, 947 (1940).

fahren zur *Bestimmung kleiner Mengen Mykoderma* beschrieben, das auf der Fähigkeit des Pilzes zur Bildung von Häutchen auf flüssigen Nährböden beruht. W. Dehio.

---

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

A. Kurtenacker. L. Hänel.

Literatur. W. R. Aehnelt : *Entfärbungs- und Klärmittel.* XII, 250 Seiten mit 39 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1943. Preis geb. RM 14,—.

Das als Band 48 der von B. Rassow herausgegebenen „Technischen Fortschrittsberichte" (Fortschritte der chemischen Technologie in Einzeldarstellungen) erschienene Buch gibt einen zusammenfassenden Bericht über die seit 1936 veröffentlichte Fachliteratur über Entfärbungs- und Klärmittel. Außerdem macht es Angaben über Sonderfälle und seltene Anwendungsgebiete sowie über neuere Möglichkeiten der Verwendung von Entfärbungs- und Klärmitteln. Dabei beschränkt sich der Verfasser bewußt auf die flüssige Phase. Im allgemeinen Teil werden Zweck und Nutzen sowie die Möglichkeiten der Anwendung der Entfärbungs- und Klärmittel und die Methoden zur Entfärbung und Klärung von Flüssigkeiten, ferner Abgrenzung und Unterteilung der Entfärbungs- und Klärverfahren besprochen. Im speziellen Teil werden behandelt Einteilung, Herstellung und Kennzeichnung, Anwendung und Abtrennung der Entfärbungs- und Klärmittel sowie die Methoden zur Beurteilung des Effektes und die Bewertung von Entfärbungs- und Klärmitteln. Der dritte Teil bringt die Sondergebiete zur Anwendung. Der Leser bekommt einen Begriff davon, welche Stoffe entfärbt und geklärt werden müssen, ob es sich dabei um Wasser, wäßrige Lösungen, um Säuren, um Zuckerlösungen, um Lacke, Öle oder um Seifen, Fette und Wachse handelt. Im letzten, vierten Teil ist die Wiederbelebung von Adsorptionsmitteln (Entfärbungskohlen, Knochenkohle, Bleicherden, Gele und ähnliche Stoffe) besprochen. Ein ausführliches Verzeichnis des Schrifttums – mehr als 960 Nummern –, Namen- und Sachverzeichnis bilden den Schluß des Buches, das die vielen Möglichkeiten aufzeigt, bei denen die Anwendung von Entfärbungs- und Klärmitteln zu empfehlen ist. Wer sich über dieses Gebiet unterrichten will, findet hier Rat und Auskunft.

Fr. Bošnjaković : *Technische Thermodynamik.* Erster Teil. Zweite, neubearbeitete Auflage. XV, 327 Seiten mit 249 Abbildungen und 3 Tafeln. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1944. Preis geb. RM 18,—.

Als Band XI der Sammlung „Wärmelehre und Wärmewirtschaft" (Herausgeber: W. Pauer) ist der erste Teil der Technischen Thermodynamik in zweiter Auflage erschienen. Der Verfasser, Fr. Bošnjaković, Ordinarius an der Technischen Fakultät der Universität Zagreb (Kroatien), behandelt

nach einer kurzen Einführung (Wärmezustand – Temperaturmessung – Wärmegleichgewicht) zunächst den ersten Hauptsatz, dann den zweiten Hauptsatz der Wärmelehre, hierauf Verdampfung und Verflüssigung, Strömungsvorgänge, Kältemaschinenprozesse, Verbrennung und Vergasung und schließlich die Lehre von der Wärmeübertragung. Dampftafeln und Stoffwerte sowie das Namen- und Sachverzeichnis bilden den Schluß des Bandes. Als Anhang sind über 100 Aufgaben aus der Wärmelehre und ihre Lösungen als kleine Schrift (28 Seiten) beigegeben, die mit 3 Diagrammtafeln in der Falte des Umschlags steckt. Für jemand, der sich mit der technischen Thermodynamik vertraut machen will, ist das Buch zweifellos sehr nützlich, zumal, wenn er die Aufgaben durchrechnet und sich davon überzeugt, daß er sich den wesentlichen Inhalt des Buches zu eigen gemacht hat. Die Neuauflage des zweiten Teils ist in Vorbereitung.

Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, Seifen und Waschmittel. Definitionen, Untersuchungsmethoden und Anforderungen. 88 Seiten. Verlag von Hans Huber, Bern 1944. Preis kart. RM 1,80.

Die vorliegende Schrift bringt im ersten Abschnitt Definitionen für Seifen, seifenhaltige Waschmittel, synthetische, fettstoffhaltige Waschmittel, fettstofffreie Waschmittel, Waschhilfsmittel und Füllmittel. Der zweite Abschnitt behandelt in ausführlicher Form die Probenahme von Seifen und Waschmitteln, der dritte, für unsere Leser wichtigste Teil die Untersuchungsmethoden und Gebrauchsprüfungen, der vierte die Anforderungen, die an Seifen, Waschmittel und Waschhilfsmittel zu stellen sind. Drei Tabellen und ein Sachverzeichnis bilden den Abschluß der Schrift.

Für alle Fachgenossen, die mit der Analyse von Seifen und Waschmitteln zu tun haben, ist die Schrift von Interesse, da sie die in der Schweiz geltenden Begriffsbestimmungen und Prüfungsmethoden enthält.

A. Kurtenacker.

Kresol. Einen *Vergleich der Analysenmethoden für Handelskresole* hat Sansin[1] angestellt. Eine allgemeine Methode zur Analyse aller Bestandteile der Kresole ist nicht bekannt. Für jede Komponente ist ein jeweils geeignetes besonderes Verfahren notwendig.

Die besten Resultate zur Bestimmung von m-Kresolen liefert die Methode von F. Raschig[2] und zur Bestimmung von p- und o-Kresolen sowie von Phenol das Verfahren nach H. M. Dawson und C. A. Mountfort[3]. Im allgemeinen genügt zur Feststellung der Zusammensetzung der Handelskresole die Anwendung der Methode von Raschig. Zur vollständigen Analyse der Kresole wird die Anwendung beider Methoden nebeneinander empfohlen.

L. Hänel.

Edelsteine, Perlen. *Lumineszenzuntersuchungen an natürlichen Edelsteinen und ihren Imitationen* hat M. Déribéré[4] angestellt. Die Lumineszenz natürlicher Edelsteine unterliegt hinsichtlich ihrer Farbe und Intensität

[1] Ann. Chim. analyt. Chim. appl. (3) **21**, 89 (1939); durch Chem. Zbl. **110**, II, 1539 (1939).
[2] Vgl. diese Ztschrft. **40**, 496 (1901).
[3] Vgl. diese Ztschrft. **68**, 258 (1926).
[4] Ann. Chim. analyt. Chim. appl. **22**, 144 (1940); durch Chem. Zbl. **112**, I, 2289 (1941).

starken Schwankungen, die in Abhängigkeit von ihrem Fundort stehen. Die stärkste Fluorescenz kann beim krystallisierten Diamant und beim Rubin beobachtet werden. Der Diamant spricht nicht nur auf Kathoden-, Radium- und ultraviolette Strahlen an, sondern zeigt bisweilen auch Triboluminescenz und Phosphorescenz. Die zu beobachtenden Farbtöne liegen im Gebiet von Gelbgrün bis Blau. Bei Anregung sowohl durch Kathodenstrahlen als auch durch ultraviolette Strahlen leuchtet der Rubin rot. Am lebhaftesten ist die Fluorescenz der Proben aus Birma, während diejenigen aus Siam schwächer und die synthetischen Steine am schwächsten fluorescieren. Der Adular ist wegen seiner intensiven Triboluminescenz bemerkenswert.

Merkliche blaue Kathodofluorescenz zeigt der Phenakit. Durch Kathoden- und Röntgen-Strahlen sowie durch ultraviolette Strahlen wird der Kunzit zu gelblicher Fluorescenz angeregt. Weniger stark ist die karmesinrote Kathodofluorescenz des Smaragds. Auch die rosafarbene Fluorescenz des Leukophans und die gelbe des gelben Topases (Aluminiumfluorsilicat) erreichen diejenige des Kunzits nicht. Der gelbe Topas leuchtet außerdem um so schwächer, je reiner das Material ist. Äußerst schwach ist die Fluorescenz der Aquamarine, Saphire und Beryllvarietäten.

Die zahlreichen Beobachtungen sind in Tabellenform wiedergegeben; aus ihnen geht auch die Bedeutung derartiger Fluorescenzuntersuchungen für die Unterscheidung echter Steine von ihren Imitationen als kriminalistisches Hilfsmittel hervor.

Ähnliches gilt auch für die Perlen. Bei Fluorescenzuntersuchungen zeigen zwar natürliche Perlen und Zuchtperlen keine Unterschiede, wohl aber ist ihr Verhalten im durchfallenden Licht verschieden. Während nämlich bei der natürlichen Perle der Kern eine andere Durchlässigkeit als der äußere Saum besitzt, treten solche Unterschiede bei der Zuchtperle nicht auf.

L. Hänel.

---

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

A. Kurtenacker. Elisabeth Egenolf.

Literatur. W. Poethke: *Grundlagen des chemischen Rechnens.* VIII, 58 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1944. Preis kart. RM 2,80.

Die von K. H. Bauer herausgegebene Sammlung „Die Lehrapotheke" bringt als 8. Band die „Grundlagen des chemischen Rechnens" von W. Poethke. Die Schrift führt in das chemische Rechnen ein, ohne eigentliche mathematische und wesentliche chemische Kenntnisse vorauszusetzen. In 6 Kapiteln werden behandelt Grundgesetze und Grundbegriffe, die quantitative Bedeutung der Symbole und Formeln, die Berechnung der bei chemischen Umsetzungen miteinander reagierenden und gebildeten Stoffmengen, das Volumen der Gase bei chemischen Umsetzungen, die Konzentration einer Lösung und die Berechnung maßanalytischer Ergebnisse.

Dann wird die Lösung der gestellten 50 Aufgaben mitgeteilt. Am Schluß folgen Atomgewichtstabelle und Sachverzeichnis. Als Einführung in das stöchiometrische Rechnen kann die Schrift dem jungen Pharmaziebeflissenen bestens empfohlen werden. A. KURTENACKER.

Untersuchung pharmazeutischer Präparate. *Eine einfache Bestimmung des Lebertrans in Emulsionen* hat H. PANZER[1] bekanntgegeben. Man versetzt 5,0 ml Lebertranemulsion in einer Porzellanschale mit 20 ml Isopropylalkohol, setzt nach gutem Durchrühren 10 ml Petroläther zu und vermischt wieder. Dabei gehen Fett und Wasser in die Isopropylalkohol-Petroläther-Phase, während die übrigen Bestandteile der Emulsion sich zusammenballen. Hierauf filtriert man durch ein Faltenfilter in einen gewogenen 200 ml-Kolben, ohne den Emulsionsrückstand auf das Filter zu bringen. Nunmehr extrahiert man nochmals mit 15 ml Isopropylalkohol und 10 ml Petroläther, dann noch einmal mit je 10 ml Isopropylalkohol und Petroläther und schließlich noch dreimal mit je 10 ml Petroläther. Zuletzt wird der Rückstand quantitativ auf das Filter gebracht. Nun dampft man das Filtrat bis zum Verschwinden des Geruches nach Isopropylalkohol auf dem Wasserbad ein, trocknet im Exsiccator und wägt den Rückstand. Den Filterrückstand kann man ebenfalls wägen und zur weiteren Untersuchung benutzen. Nach dieser Methode kann der Fettgehalt in jeder Öl-in-Wasser-Emulsion bestimmt werden.

Eine Farbreaktion auf weißes Streptocid hat N. B. MELKUMJANZ[2] in folgender Weise ausgeführt. Man erhitzt 0,1 g weißes Streptocid in einem Reagenzglas nach Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Schwefelsäure (D 1,84), wobei eine tiefblaue Färbung entsteht. Die Färbung hat ihre Ursache offenbar in der Oxydation der Sulfamidogruppe und in der Bildung eines Azofarbstoffes von der Formel

$$NH_2C_6H_4SO_2N = NSO_2C_6H_4NH_2.$$

Die Azogruppe ließ sich durch bekannte Reaktionen, die primäre Aminogruppe durch die Isonitrilprobe nachweisen. Das blaue Reaktionsprodukt wurde ferner der trockenen Destillation unterworfen, wobei Anilin und Schwefeltrioxyd entstanden und außerdem Verkohlung eintrat. In alkalischer Lösung schlug die blaue Farbe nach Rotviolett um.

Der Gehalt an Phenylmethylpyrazolon in technischem Antipyrin wurde von T. GUREWITSCH[3] durch potentiometrische Titration mit 0,1 n Lauge in Gegenwart von 0,1 n Schwefelsäure oder Salzsäure mit Hilfe einer Antimonelektrode bestimmt. Die Methode ergab befriedigende Werte; sie ermöglicht somit bei der Herstellung von Antipyrin die Erkennung des Endpunktes der Methylierung des Phenylmethylpyrazolons.

Die Bestimmung von Magnesium in Arzneimittelgemischen mit o-Oxychinolin hat L. KOROSSTYSCHEWSKAJA[4] nach zwei Methoden durchgeführt.

---

[1] Dtsch. Apotheker Ztg. **55**, 382 (1940); durch Chem. Zbl. **111**, II, 930 (1940).
[2] Pharmazie (russ). 1940, Nr. 4, S. 18; durch Chem. Zbl. **111**, II, 2783 (1940).
[3] Pharmazie (russ). 1940, Nr. 2/3, S. 5; durch Chem. Zbl. **111**, II, 2505 (1940).
[4] Pharmazie (russ). 1940, Nr. 4, S. 9; durch Chem. Zbl. **111**, 2645 (1940).

1. 5 ml einer Magnesiumsalzlösung (entsprechend 0,01–0,012 g MgO) versetzt man mit 10–12 ml einer 30%igen Ammoniumacetatlösung und 5 ml einer Lösung von 25%igem Ammoniak in 80 ml Wasser und erhitzt zum Sieden. Darauf gibt man 12–15 ml alkoholische 2%ige Oxinlösung und dann tropfenweise Ammoniak zu bis zur schwach alkalischen Reaktion. Den Niederschlag wäscht man mit ammoniumacetathaltigem Wasser aus, löst ihn auf dem Filter in 30 ml 25%iger Salzsäure und titriert die Lösung nach Zusatz von Kaliumbromid-, Kaliumbromat- und Kaliumjodidlösungen gegen 0,1 n Thiosulfatlösung.

2. Man arbeitet ebenfalls in ammoniakalischer Lösung, aber mit Zusatz von Natriumtartrat, und verfährt sonst genau wie bei der ersten Methode.

Die Ergebnisse nach 1. und 2. stimmen mit einer Genauigkeit von $\pm$ 1 bis 1,5% überein. Elisabeth Egenolf.